Журнал физической химии
Том XXIII, 1949

АВТОРСКИЙ И ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛИ К XXIII ТОМУ ЗА 1949 г.

СОДЕРЖАНИЕ XXIII ТОМА

ВЫПУСК 1

. А. Шугам, М. М. Уманский, Г. С. Жданов. Кристаллическое строение динитронафталинов. IV. Определение структуры кристалла 2,6-динитронафталина 1
. А. Блюменфельд. О числе синглетных состояний сложных молекул 13
. Кокочашвили. Экспериментальное исследование воспламенения смесей водорода с бромом 15
. Кокочашвили. Теория теплового взрыва реакции с неразветвленными цепями. Воспламенение $H_2 + Br_2$ 21
. А. Молодовский и М. Б. Нейман. Исследование окисления диизопропилового эфира в жидкой фазе 30
. Д. Авербух и Г. И. Чуфаров. О кинетике восстановления и диссоциации окиси серебра 37
. Х. Бурштейн и Н. Б. Миллер. Исследование состояния адсорбированного на угле кислорода по его способности образовывать перекись водорода и воду 43
. З. Рогинский, И. И. Третьяков, А. Б. Шехтер. Электронномикроскопическое исследование поверхности работающих контактов. I. Применение метода теневых реплик к исследованию изменений контактов под влиянием катализируемой реакции 50
. М. Дубинин и Е. Д. Заверина. Сорбция и структура активных углей. III. Изменение характера пористости угля и сорбция водных паров 57
. Городецкая. Скорость поднятия пузырьков в воде и водяных растворах при больших числах Рейнольдса 71
. Т. Ваграмян и А. Т. Ваграмян. Влияние поверхностно-активных веществ на скорость роста электролитического монокристалла серебра 78
. З. Голик и С. Д. Равикович. Исследование коэффициента вязкости изоморфных веществ 86
). К. Делимарский и А. А. Колотти. Потенциалы разложения расплавленных иодидов. I. Потенциалы разложения индивидуальных расплавленных иодидов 90
). К. Делимарский и А. А. Колотти. Потенциалы разложения расплавленных иодидов. II. Потенциалы разложения иодидов металлов в расплавленном иодистом натрии как растворителе 97

Дискуссия

. Плесков и Б. Эршлер. К вопросу о вычислении отдельных электродных потенциалов из спектроскопических и термохимических данных 101
. А. Плесков. К вопросу об абсолютном электродном потенциале (По поводу статьи Е. А. Каневского «К теории электродного потенциала. I»). 104

ВЫПУСК 2

. Н. Гурьянова и Я. К. Сыркин. Дипольные моменты и колебательные спектры сульфиновых кислот 105
. Е. Глауберман. Теория поверхностного натяжения металлов 115
. Е. Глауберман. К теории поверхностной энергии гетерополярных кристаллов 124
. Е. Штандель. К вопросу о неравновесных состояниях при химических реакциях 131
. Я. Пшежецкий и С. А. Каменецкая. Кинетика окисления изопропанола в ацетон на серебряном катализаторе 136
. Б. Афанасьев, Я. Б. Зельдович и О. М. Тодес. О пространственном распределении осадков при кристаллизации взаимно-диффундирующих веществ 156
. Б. Зельдович и О. М. Тодес. О математической формулировке теории периодического осаждения 180

Я. Л. Забежинский, А. А. Жуховицкий, А. Н. Тихонов. Поглощение газа из тока воздуха слоем зернистого материала. III. 192
И. А. Коршунов и Л. Н. Сазанова. Восстановление бензальдегида и *p*-диметиламинобензальдегида на ртутном капельном катоде 202
М. Лошкарев и А. Крюкова. О новом виде химической поляризации. I 209
М. Лошкарев, А. Кривцов и А. Крюкова. О новом виде химической поляризации . II. 222
К. В. Бутков. Сложное равновесие в системе Cl, Cl_2, Br, Br_2, BrCl 231

ВЫПУСК 3

Д. Н. Шигорин и Я. К. Сыркин. Колебательные спектры амидинов. 241
Р. Е. Черницкая. Спектры комбинационного рассеяния галоидозамещенных жирных кислот 251
И. Е. Сальников. К теории периодического протекания гомогенных химических реакций. II. Термокинетическая автоколебательная модель 258
Е. В. Ступоченко. Реакция окисления SO_2, вызываемая ударами медленных электронов 273
В. Мартынов. К вопросу о зависимости поверхностного натяжения от радиуса кривизны поверхности раздела 278
М. Б. Нейман, В. А. Молодовский и Г. А. Богдарин. Торможение окисления диизопропилового эфира и амиленовой фракции ингибиторами 281
Н. Д. Томашов, Г. П. Синельщикова и М. А. Веденеева. Исследование механизма коррозии медистых сталей 289
Г. Л. Натансон. Электризация капель при распылении жидкостей как результат флуктуаций в распределении ионов 304
С. В. Авакян и Н. Ф. Лашко. О природе эвтектических сплавов . . 315
Н. Л. Покровский и Н. Д. Галанина. Свойства металлических растворов. IV. Поверхностное натяжение олова и оловянно-натриевых сплавов 324
А. И. Красильщиков. О процессах кислородной деполяризации . . 332
Ю. К. Делимарский и А. А. Колотти. Электрохимический ряд напряжений металлов в расплавленных бромистом натрии и бромистом калии как растворителе 339
Н. М. Жаворонков, М. Э. Аэров и Н. Н. Умник. Гидравлическое сопротивление и плотность упаковки зернистого слоя 342

ВЫПУСК 4

А. Е. Луцкий. Внутримолекулярная водородная связь и дипольные моменты органических соединений 361
В. Цветков и А. Петрова. Динамическое двойное лучепреломление в растворах полимеров дивинила и метилметакрилата 368
Н. Н. Захаваева. Зависимость константы скорости разложения аммиака в электрическом разряде от температуры 379
М. Г. Гоникберг и Г. С. Повх. К вопросу о влиянии давления на скорость реакций в растворах 383
Н. И. Кобозев и Н. А. Решетовская. Активные ансамбли платины при окислительно-восстановительных и гидрогенизационных процессах 388
М. Товбин и О. Барам. Кинетика растворения монокристаллов хлорида натрия 406
В. С. Багоцкий и И. Е. Яблокова. Кинетика выделения водорода на ртутном катоде из буферных растворов 413
С. Карпачев, С. Ремпель, Е. Иордан. Исследование анодного перенапряжения в расплавленных смесях криолита с окисью алюминия . 422
Ю. Г. Сивер и Б. Н. Кабанов. Предельный ток, концентрационная поляризация и коэффициенты диффузии 428
Ю. К. Делимарский и А. А. Колотти. Потенциалы разложения расплавленных иодидов. III. Потенциалы разложения иодидов металлов в расплавленном иодистом алюминии как растворителе 437
Л. М. Волчкова и А. И. Красильщиков. Анодное выделение кислорода на никеле в щелочных растворах 441
М. Герович и О. Капцан. Влияние адсорбции поливалентных катионов на электрические свойства мономолекулярной пленки пальмитиновой кислоты 445
А. В. Киселев. Основные структурные типы адсорбентов и их влияние на адсорбционные свойства 452
М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина. Сорбция и структура активных углей. IV. Структура и сорбционные свойства активных углей из фенолальдегидной смолы 469

3. А. Кожеуров. К термодинамике основных металлургических шлаков 484
А. И. Шатенштейн, Е. А. Израилевич и Н. И. Ладыжникова. К методике измерения вязкости сжиженных газов 497

Дискуссия

7. М. Панчеков. Ответ на статью Хейна «О теории вязкости жидкостей Г. М. Панченкова». 500

ВЫПУСК 5

Д. Н. Шигорин. Оптическое исследование водородной связи ацетилацетона и его производных 505
А. Р. Гантмахер и С. С. Медведев. Каталитическая полимеризация ненасыщенных соединений 516
3. А. Каргин и Т. И. Соголова. К вопросу о трех физических состояниях аморфно-жидких линейных полимеров 530
3. А. Каргин и Т. И. Соголова. Разработка метода изучения истинного процесса течения в полимерах 540
3. А. Каргин и Т. И. Соголова. Исследование процесса вязкого течения полиизобутилена 551
3. А. Каргин и Г. Л. Слонимский. Об определении молекулярного веса линейных полимеров по их механическим свойствам 563
3. В. Илларионов. Кинетика гетерогенного взаимодействия сухих SO_2 и NO_2 при высоких температурах. IV 572
А. В. Киселев, В. Ф. Киселев, Н. Н. Микос, Г. Г. Муттик. А. Д. Рунов и К. Д. Щербакова. Автоматический калориметр с постоянным теплообменом для измерений теплот адсорбции газов и жидкостей 577
1. Е. Неймарк и Р. Ю. Шейнфайн. Влияние характера пористости силикагеля-катализатора на реакцию парофазного гидролиза хлорбензола 595
К. М. Горбунова и А. И. Жукова. Закономерности кристаллизации тонких нитей серебра 605
К. М. Горбунова и П. Д. Данков. Кристаллохимический и диффузионный механизм электрокристаллизации 616
3. Я. Пинес. О расчете простейших диаграмм равновесия бинарных сплавов 625
1. А. Измайлов. Кислотность неводных растворов 639
1. А. Измайлов. Зависимость коэффициентов активности γ_0 от диэлектрической постоянной и основности среды 647

ВЫПУСК 6

3. М. Татевский, Е. Г. Трещова, В. Р. Скварченко, Р. Я. Левина. Исследование спектров комбинационного рассеяния алкадиенов с изолированной и сопряженной системой двойных связей . . 657
1. К. Сыркин и В. И. Белова. Диамагнитная восприимчивость комплексных соединений платины 664
2. К. Пуцейко и А. Н. Теренин. Фотосенсибилизация внутреннего фотоэффекта окиси цинка и других полупроводников, адсорбированными красителями. 676
1. В. Зимаков и Г. Ф. Марголина. О некоторых особенностях строения и образования диоксана 689
1. В. Кулькова и М. И. Темкин. Кинетика реакции конверсии окиси углерода водяным паром 695
1. М. Волчкова, Л. Г. Антонова и А. И. Красильщиков. Анодное поведение никеля в щелочных растворах 714
1. М. Куртепов. Катодная поляризация магния и его сплавов со свинцом 719
2. А. Каневский. Энергия гидратации ионов. I. Вычисление абсолютных теплот гидратации ионов на основе экспериментальных данных 723
3. В. Авакян и Н. Ф. Лашко. О природе эвтектических сплавов. II. Об эвтектической кристаллизации в присутствии поверхностно-активных веществ 729
К. К. Абас-Заде. Некоторые соображения о теплопроводности жидкостей 736
1. А. Угай и В. А. Шатилло. Политерма тройной системы $ZnCl_2$ — $PbCl_2$ — KCl 744
1. И. Темкин и Л. А. Шварцман. Активность углерода в аустените 755

Я. Л. Забежинский, А. А. Жуховицкий, А. Н. Тихонов. Поглощение газа из тока воздуха слоем зернистого материала. III. 192
И. А. Коршунов и Л. Н. Сазанова. Восстановление бензальдегида и *p*-диметиламинобензальдегида на ртутном капельном катоде 202
М. Лошкарев и А. Крюкова. О новом виде химической поляризации. I 209
М. Лошкарев, А. Кривцов и А. Крюкова. О новом виде химической поляризации . II. 222
К. В. Бутков. Сложное равновесие в системе Cl, Cl_2, Br, Br_2, BrCl 231

ВЫПУСК 3

Д. Н. Шигорин и Я. К. Сыркин. Колебательные спектры амидинов. 241
Р. Е. Черницкая. Спектры комбинационного рассеяния галоидозамещенных жирных кислот 251
И. Е. Сальников. К теории периодического протекания гомогенных химических реакций. II. Термокинетическая автоколебательная модель 258
Е. В. Ступоченко. Реакция окисления SO_2, вызываемая ударами медленных электронов 273
В. Мартынов. К вопросу о зависимости поверхностного натяжения от радиуса кривизны поверхности раздела 278
М. Б. Нейман, В. А. Молодовский и Г. А. Богдарин. Торможение окисления диизопропилового эфира и амиленовой фракции ингибиторами 281
Н. Д. Томашов, Г. П. Синельщикова и М. А. Веденеева. Исследование механизма коррозии медистых сталей 289
Г. Л. Натансон. Электризация капель при распылении жидкостей как результат флуктуаций в распределении ионов 304
С. В. Авакян и Н. Ф. Лашко. О природе эвтектических сплавов . . 315
Н. Л. Покровский и Н. Д. Галанина. Свойства металлических растворов. IV. Поверхностное натяжение олова и оловянно-натриевых сплавов 324
А. И. Красильщиков. О процессах кислородной деполяризации . . 332
Ю. К. Делимарский и А. А. Колотти. Электрохимический ряд напряжений металлов в расплавленных бромистом натрии и бромистом калии как растворителе 339
Н. М. Жаворонков, М. Э. Аэров и Н. Н. Умник. Гидравлическое сопротивление и плотность упаковки зернистого слоя 342

ВЫПУСК 4

А. Е. Луцкий. Внутримолекулярная водородная связь и дипольные моменты органических соединений 361
В. Цветков и А. Петрова. Динамическое двойное лучепреломление в растворах полимеров дивинила и метилметакрилата 368
Н. Н. Захаваева. Зависимость константы скорости разложения аммиака в электрическом разряде от температуры 379
М. Г. Гоникберг и Г. С. Повх. К вопросу о влиянии давления на скорость реакций в растворах 383
Н. И. Кобозев и Н. А. Решетовская. Активные ансамбли платины при окислительно-восстановительных и гидрогенизационных процессах 388
М. Товбин и О. Барам. Кинетика растворения монокристаллов хлорида натрия 406
В. С. Багоцкий и И. Е. Яблокова. Кинетика выделения водорода на ртутном катоде из буферных растворов 413
С. Карпачев, С. Ремпель, Е. Иордан. Исследование анодного перенапряжения в расплавленных смесях криолита с окисью алюминия . 422
Ю. Г. Сивер и Б. Н. Кабанов. Предельный ток, концентрационная поляризация и коэффициенты диффузии 428
Ю. К. Делимарский и А. А. Колотти. Потенциалы разложения расплавленных иодидов. III. Потенциалы разложения иодидов металлов в расплавленном иодистом алюминии как растворителе 437
Л. М. Волчкова и А. И. Красильщиков. Анодное выделение кислорода на никеле в щелочных растворах 441
М. Герович и О. Капцан. Влияние адсорбции поливалентных катионов на электрические свойства мономолекулярной пленки пальмитиновой кислоты 445
А. В. Киселев. Основные структурные типы адсорбентов и их влияние на адсорбционные свойства 452
М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина. Сорбция и структура активных углей. IV. Структура и сорбционные свойства активных углей из фенолальдегидной смолы 469

В. А. Кожеуров. К термодинамике основных металлургических шлаков 484
А. И. Шатенштейн, Е. А. Израилевич и Н. И. Ладыжникова. К методике измерения вязкости сжиженных газов 497

Дискуссия

Г. М. Панчеков. Ответ на статью Хейна «О теории вязкости жидкостей Г. М. Панченкова» 500

ВЫПУСК 5

Д. Н. Шигорин. Оптическое исследование водородной связи ацетилацетона и его производных 505
А. Р. Гантмахер и С. С. Медведев. Каталитическая полимеризация ненасыщенных соединений 516
В. А. Каргин и Т. И. Соголова. К вопросу о трех физических состояниях аморфно-жидких линейных полимеров 530
В. А. Каргин и Т. И. Соголова. Разработка метода изучения истинного процесса течения в полимерах 540
В. А. Каргин и Т. И. Соголова. Исследование процесса вязкого течения полиизобутилена 551
В. А. Каргин и Г. Л. Слонимский. Об определении молекулярного веса линейных полимеров по их механическим свойствам 563
В. В. Илларионов. Кинетика гетерогенного взаимодействия сухих SO_2 и NO_2 при высоких температурах. IV 572
А. В. Киселев, В. Ф. Киселев, Н. Н. Микос, Г. Г. Муттик. А. Д. Рунов и К. Д. Щербакова. Автоматический калориметр с постоянным теплообменом для измерений теплот адсорбции газов и жидкостей 577
И. Е. Неймарк и Р. Ю. Шейнфайн. Влияние характера пористости силикагеля-катализатора на реакцию парофазного гидролиза хлорбензола 595
К. М. Горбунова и А. И. Жукова. Закономерности кристаллизации тонких нитей серебра 605
К. М. Горбунова и П. Д. Данков. Кристаллохимический и диффузионный механизм электрокристаллизации 616
Б. Я. Пинес. О расчете простейших диаграмм равновесия бинарных сплавов 625
Н. А. Измайлов. Кислотность неводных растворов 639
Н. А. Измайлов. Зависимость коэффициентов активности γ_0 от диэлектрической постоянной и основности среды 647

ВЫПУСК 6

В. М. Татевский, Е. Г. Трещова, В. Р. Скварченко, Р. Я. Левина. Исследование спектров комбинационного рассеяния алкадиенов с изолированной и сопряженной системой двойных связей . . 657
Я. К. Сыркин и В. И. Белова. Диамагнитная восприимчивость комплексных соединений платины 664
Е. К. Пуцейко и А. Н. Теренин. Фотосенсибилизация внутреннего фотоэффекта окиси цинка и других полупроводников, адсорбированными красителями 676
П. В. Зимаков и Г. Ф. Марголина. О некоторых особенностях строения и образования диоксана 689
Н. В. Кулькова и М. И. Темкин. Кинетика реакции конверсии окиси углерода водяным паром 695
Л. М. Волчкова, Л. Г. Антонова и А. И. Красильщиков. Анодное поведение никеля в щелочных растворах 714
М. М. Куртепов. Катодная поляризация магния и его сплавов со свинцом 719
Е. А. Каневский. Энергия гидратации ионов. I. Вычисление абсолютных теплот гидратации ионов на основе экспериментальных данных 723
С. В. Авакян и Н. Ф. Лашко. О природе эвтектических сплавов. II. Об эвтектической кристаллизации в присутствии поверхностно-активных веществ 729
А. К. Абас-Заде. Некоторые соображения о теплопроводности жидкостей 736
Я. А. Угай и В. А. Шатилло. Политерма тройной системы $ZnCl_2$ — $PbCl_2$ — KCl 744
М. И. Темкин и Л. А. Шварцман. Активность углерода в аустените 755

ВЫПУСК 7

Х. С. Багдасарьян. К вопросу о расчете молекул с сопряженными связями методом электронных пар . . . 761
В. Н. Никитин. Исследование целлюлозы и ее производных с помощью инфракрасных спектров поглощения. . . . 775
В. Н. Никитин. Инфракрасные спектры поглощения растворов нитроцеллюлозы . . . 786
Л. И. Авраменко. Получение атомного кислорода в разряде в парах воды и некоторые его реакции . . . 790
М. М. Павлюченко. Реакции с участием твердых веществ в отсутствие каталитического действия продуктов реакции . . . 800
М. М. Павлюченко. Основное уравнение топохимических реакций, не катализируемых твердым продуктом . . . 809
А. Е. Штандель. Об одной из возможностей возникновения неравновесных состояний в микрогетерогенных системах . . . 813
Т. А. Крюкова и А. Н. Фрумкин. Торможение тангенциальных движений поверхности ртутной капли растворами н-бутилового спирта . . . 819
З. А. Иофа, Я. Б. Шимшелевич и Е. П. Андреева. Реакция восстановления кислорода на ртутном электроде . . . 828
Н. Г. Човнык. К вопросу об измерении напряжения разложения расплавленных электролитов в присутствии стеклянных диафрагм . . . 839
Н. Т. Кудрявцев. Катодная поляризация в цинкатных электролитах . 849
С. Авакян и Н. Лашко. О природе эвтектических сплавов. III. О модифицировании бинарной эвтектики . . . 858
М. Г. Гоникберг. О фазовых равновесиях жидкость — газ под давлением 861
М. Товбин и С. Краснова. Стабильность пересыщенных растворов солей . . . 863

Письмо в редакцию

М. С. Ничик. О приоритете А. Н. Щукарева в установлении закона кинетики растворения . . . 871

ВЫПУСК 8

П. П. Шорыгин. Влияние междумолекулярного взаимодействия на спектры комбинационного рассеяния света . . . 873
И. А. Шека. О дипольном моменте бромистого иода . . . 885
Н. А. Шишаков. О механизме плавления кремнезема и о генезисе силикатного стекла. . . . 889
Н. П. Кейер и С. З. Рогинский. Кинетика десорбции активированно-адсорбированного водорода . . . 897
Ф. Ф. Волькенштейн. О некоторых особенностях адсорбции, обусловленных «тепловым беспорядком» на поверхности кристалла . . . 917
Я. Б. Зельдович. О поверхностном натяжении границы раздела взаимнорастворимых жидкостей . . . 931
В. А. Шушунов и К. Г. Федякова. Кинетический метод физико-химического анализа. VI. Кинетика каталитического разложения перекиси водорода на сплавах . . . 936
С. Карпачев и С. Пальгуев. Определение чисел переноса катиона и аниона в чистой расплавленной соли . . . 942
С. Карпачев и Э. Родигина. Исследование электрокапиллярных явлений для сплавов олова с золотом и висмута с теллуром . . . 953
Е. Н. Васенко. Термодинамические свойства растворов сильных электролитов в формамиде. III. Коэффициенты активности азотнокислого, бромистого и иодистого калия . . . 959
А. Г. Стромберг. К вопросу о влиянии природы смешанного растворителя на растворимость. Растворимость диметилглиоксима в водно-спиртовых смесях . . . 962
А. Г. Стромберг. О растворимости диметилглиоксима в водно-аммиачно-аммонийных смесях. . . . 969
М. Е. Липец и А. А. Трапезников. Исследование обменной адсорбции гидроокиси бария на кристаллах жирных кислот . . . 981

ВЫПУСК 9

М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина. Сорбция и структура активных углей. V. Активные угли из смоляного кокса . . . 993
А. Д. Рунов, А. В. Киселев, В. Ф. Киселев и С. Н. Алексеев. Теплота адсорбции из растворов при разных температурах . . . 1005
А. В. Киселев и И. В. Смирнова. Особенности сорбции воды активной окисью алюминия . . . 1018

П. Д. Данков. Кристаллохимический механизм образования и проявления скрытого фотографического изображения 1025
П. Д. Данков и Н. А. Шишаков. О кристаллохимическом механизме образования оксидной пленки на железе при комнатной температуре . 1031
А. И. Китайгородский. Строение аценафтена и некоторые вопросы методики рентгеновского анализа 1036
Б. К. Вайнштейн и З. Г. Пинскер. Электронографическое определение структуры моногидрата хлористого бария — $BaCl_2.H_2O$ 1058
Б. А. Арбузов и Л. М. Гужавина. Парахор и структура ароматических аминов 1070
Г. М. Бартенев. Тепловое расширение вблизи точек плавления 1075
Н. А. Щеглова и М. Я. Каган. Кинетика и механизм реакции каталитической гидро - дегидрогенизации. 2. Кинетика диспропорционирования водорода в циклогексене на платиновом катализаторе 1083
В. И. Веселовский. Фотоэлектрохимические процессы на железе в присутствии перекиси водорода 1095
С. В. Натансон и Г. Л. Натансон. Фотолиз эритрозината серебра и механизм сенсибилизированного фотохимического разложения галоидного серебра 1106
А. И. Голубев. Интеркристаллитная коррозия алюминиевых сплавов. II. Сплавы системы Al—Zn—Mg 1116

Дискуссия

А. Г. Самойлович. О статье А. Е. Глаубермана «Теория поверхностного натяжения металлов» 1127
А. Е. Глауберман. Ответ на статью А. Г. Самойловича 1128

ВЫПУСК 10

М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина. Сорбция и структура активных углей. VI. Структурные типы активных углей 1129
В. А. Комаров, В. М. Дроздова, Е. А. Черникова. Об определении поверхности методом адсорбции паров 1141
С. З. Рогинский, И. И. Третьяков, А. Б. Шехтер. Электронно-микроскопическое исследование поверхности работающих контактов. II. Изменение поверхности массивного палладия при контактном окислении водорода 1152
Д. Р. Грденич и А. И. Китайгородский. Кристаллическая структура алкилгалогенидов ртути 1161
М. Н. Адамов. О характере связи и дипольном моменте молекулы LiH. 1172
Г. В. Цицишвили. Энергия и частоты ионных структур фтористого и хлористого водородов 1177
И. А. Шека. Дипольные моменты комплексных соединений бромистого алюминия с бромидами щелочных металлов 1180
З. К. Майзус, В. Г. Маркович и М. Б. Нейман. Влияние диэтилпереписи на распад нормального бутана 1187
В. А. Шушунов и А. П. Ауров. Кинетика реакции лития с парами хлористого этила 1197
М. Я. Каган и Н. А. Щеглова. Кинетика и механизм реакций каталитической гидро-дегидрогенизации. 3. Дегидрогенизация циклогексана на платиновом катализаторе 1203
Г. Г. Девятых, А. В. Памфилов. К методике вычисления термодинамической активности некоторых спиртов и жирных кислот в дифениламине 1215
И. Багоцкая. Движение жидких и твердых металлических частиц в растворах электролитов. 5. Опытная проверка уравнений движения капель ртути в электрическом поле 1231
А. С. Колосов. Поляризационные кривые Cd—Fe электродов с активной железной составляющей 1239
А. Муртазаев. Механизм перенапряжения водорода на кобальте в растворах щелочей и кислот 1247

ВЫПУСК 11

Н. Ярым-Агаев, Н. Феодосьев, К. Скориков. Интегральные теплоты испарения жидких смесей. I. Новый метод определения интегральных теплот испарения 1257
А. П. Белопольский и С. М. Шогам. О кристаллизации арсенатов кальция 1266
З. А. Шека и И. А. Шека. Рефрактометрические исследования комплек-

сных соединений бромистого алюминия с галогенидами щелочных металлов в бензоле 1289
Г. И. Дистлер и З. Г. Пинскер. Электронографическое исследование пленок поливинилового алкоголя. I 1295
И. А. Коршунов, З. Б. Кузнецова и М. К. Щенникова. Восстановление слабых кислот на ртутном капельном катоде . . . . . .
И. А. Коршунов и Л. Н. Сазанова. Восстановление *о*-, *m*- и *p*-нитробензальдегидов на ртутном капельном катоде 1313
А. Л. Вейс и А. И. Розловский. Механизм горения железа . . . 1319
М. Г. Воронков. Парахор и структура органических соединений 1325
В. А. Шушунов. Кинетика реакции калия с окисью углерода 1336
В. А. Шушунов. Влияние добавок к газовой фазе на скорость реакции калия с окисью углерода 1342
А. В. Карякин. Тушение кислородом флуоресценции производных антрахинона в парообразном состоянии. I 1346
А. В. Карякин. Тушение кислородом флуоресценции производных антрахинона в адсорбированном состоянии. II 1359
Г. М. Бартенев. К вопросу о фазовых переходах 2-го рода 1371
Я. Б. Зельдович и Н. Н. Симонов. К теории искрового воспламенения газовых взрывчатых смесей 1375
Х. С. Багдасарьян. О связи между строением виниловых соединений и их способностью к полимеризации 1390

ВЫПУСК 12

Передовая 1385
К. В. Чибисов, А. А. Титов и А. А. Михайлова. Исследование механизма созревания фотографических эмульсий. I. О «втором» созревании (роль желатины; влияние температуры и концентрации бромионов). 1387
М. И. Батуев. Оптическое исследование различных по химической природе гидроксильных групп и определение потенциального барьера перехода протона в системах O—H...O 1405
М. И. Батуев. Частотная модуляция межмолекулярными колебаниями внутремолекулярных в соединениях с водородной связью. 1399
Л. В. Радушкевич. Сорбция и структура активных углей. VII. Потенциальная теория адсорбции и структура активных углей. 1410
С. С. Уразовский и П. М. Четаев. О новом эффекте в температурной зависимости поверхностного натяжения. 1421
П. С. Шантарович и С. С. Медведев. Кинетика простой виниловой полимеризации. I. Полимеризация винилацетата 1426
Б. И. Маркин. Исследование электропроводности серебряно-литиевых борных стекол. 1442
М. Г. Гоникберг и Л. Ф. Верещагин. К вопросу о зависимости скорости химических реакций. 1447
М. С. Ашкинази и Е. П. Кострюкова. Влияние растворителя на спектры электронных переносов ионов меди. 1449
М. А. Лошкареви А. Крюкова. О новом виде химической поляризации. 3. Влияние органических добавок на перенапряжение при выделении водорода, хрома и перезарядке ионов титана и ванадия 1457
Б. Марков. Равновесные потенциалы магния в расплавленных системах $MgCl_2$ — KCl и $MgCl_2$ — NaCl. 1464
А. Н. Фрумкин. О распределении коррозионного процесса по длине трубки. 1477
Н. И. Кобозев и В. П. Лебедев. Строение дисперсных носителей в свете теории активных ансамблей. 1483
З. В. Звонкова и Г. С. Жданов. Рентгенографическое исследование роданида аммония. 1495
В. Л. Карпов и В. А. Каргин. Определение фазового состояния высокополимерных веществ. 1502
А. Ф. Капустинский и Н. М. Селиванова. Полярография и термодинамика. Растворимость и свободная энергия образования селената свинца 1508
Авторский и предметный указатель к XXIII тому за 1949 г. 1513

К ВОПРОСУ О РАСЧЕТЕ МОЛЕКУЛ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР

Х. С. Багдасарьян

В настоящей работе произведен расчет некоторых молекул с сопряженными связями методом электронных пар при учете различий в межатомных расстояниях. При соответствующем выборе абсолютных значений энергий связи расчет приводит к удовлетворительному согласию с экспериментальными значениями для межатомных расстояний, энергий сопряжения связей, возбужденных и триплетных уровней. Точность совпадения с экспериментом, которая при этом достигается, лимитируется уже принципиальными недостатками обычной формы применения метода электронных пар.

Функции S и J

Ллойд и Пенни [1] предложили способ учета зависимости энергий связи от межатомных расстояний при расчетах методом электронных пар, который после некоторого исправления нам кажется достаточно удобным.

Эти авторы выражают энергию связи при помощи двух слагаемых: S — суммы энергии σ-связи и кулоновской энергии π-связи и J — обменной энергии π-связи. Для локализованной двойной связи в бензоле W_d и для мезомерной связи в бензоле W_b авторы записывают следующие выражения

$$W_d = S + \frac{1}{2} J, \tag{1}$$

$$W_b = S - 0066\, J. \tag{2}$$

Решая эти уравнения относительно S и J и выражая энергии связей W_d и W_b через функции Морзе, можно найти зависимость S и J от межатомных расстояний.

Заметим, однако, что уравнения (1) и (2) явно не пригодны для решения поставленной авторами задачи. Энергию локализованной двойной связи в бензоле W_d авторы выражают через функцию Морзе для этилена. Однако энергия связи в этилене $W_э$ выражается иначе:

$$W_э = S + J \tag{3}$$

и поэтому W_d и $W_э$ имеют различную зависимость от межатомных расстояний. Очевидно, функция Морзе для W_d вообще не может быть построена на основании экспериментальных данных, так как W_d представляет энергию фиктивной связи, которая не осуществляется в реальных молекулах. Уравнение (2) для мезомерной связи в бензоле авторы выводят следующим образом: «Выражение для уравнения (2) получается из решения $W = 2{,}606\, J$, найденного Паулингом и Веландом для энергии кольца из шести одновалентных атомов. Энергия на атом $0{,}434\, J$, вычитая $\frac{1}{2} J$ для взаимодействия p_h электронов в плоскости

кольца, получаем $-0.066J$. К ней следует прибавить кулоновскую энергию и энергию локализованных связей, т. е. функцию S». Однако выражение для энергии π-электронов, $W = 2{,}606\,J$, полученное методом электронных пар, уже включает отталкивание π-электронов, локализованных в различных парах, поэтому вычитание $\frac{1}{2}J$ из энергии, приходящейся на каждый атом, является необоснованным. Правильное выражение для энергии мезомерной связи в бензоле имеет следующий вид:

$$W_б = S + \frac{2{,}606}{6}J = S + 0{,}434\,J. \tag{4}$$

Из равенств (3) и (4) получаем

$$J = 1{,}766\,(W_э - W_б), \tag{5}$$

$$S = 1{,}766\,W_б - 0{,}766\,W_э. \tag{6}$$

Ллойд и Пенни из уравнений (1) и (2) также получают равенство (5), тогда как для S получается совершенно иное выражение.

Чтобы вычислить значения J и S для какого-либо межатомного расстояния, необходимо знать функцию Морзе для этилена и мезомерной связи в бензоле.

Функция Морзе

$$W = W_0\,[2e^{-a(x-x_0)} - e^{-2a(x-x_0)}]$$

определяется тремя параметрами: равновесным расстоянием x_0, энергией связи W_0, отсчитываемой от минимума потенциальной кривой, и константой a, связанной с упругой константой K и энергией W_0 выражением

$$a = \sqrt{\frac{K}{2W_0}}.$$

Для интересующих нас связей наименее точно известна величина W_0, так как до сих пор еще продолжается дискуссия о величине, которую следует принять для теплоты сублимации алмаза. В настоящее время в литературе дискутируются три величины: 125 (Герцберг [2]), 170 (Гайдон и Пенни [3]) и 190 ккал (Лонг и Норриш [4]), которые приводят к резко различным значениям для энергий связи.

В дальнейшем будет показано, что в расчетах, которые зависят от абсолютных значений энергий связи, совпадение с опытом получается лишь в том случае, если принять для теплоты сублимации алмаза величину 170 ккал *. Исходя из этой величины, получаем следующие значения для энергий связи (табл. 1).

Таблица 1

Связь	Энергия связи, ккал	Связь	Энергия связи, ккал
H — H	104	C . . . C**	121
C — C	85	C — H	97,5
C = C	145		

** Связь между атомами углерода в бензоле.

* При этом значении энергии сублимации энергии связей C — C и C — H почти совпадают с энергиями диссоциации молекул по этим связям.

В табл. 2 приведены величины, использованные для построения кривых Морзе.

Таблица 2

Связь	W_e, ккал	k, дин/см	a, см$^{-1}$	x_0, Å
C = C	145	$10{,}0 \cdot 10^5$	2,23	1,33
C . . . C	121	$7{,}5 \cdot 10^5$	2,10	1,39

На рис. 1 изображены кривые Морзе для связей C = C и C . . . C, а также вычисленные при помощи их и уравнений (3) и (4) кривые для функций J и S.

В широкой области, представляющей наибольший интерес, функция J выражается прямой линией. Уравнение этой прямой:

$$J = -180 + 106\,x.$$

Наклон прямой, т. е. $\frac{dJ}{dx}$, имеет следующее значение

$$\frac{dJ}{dx} = 106\ \frac{\text{ккал}}{\text{Å}}. \tag{7}$$

Функция S проходит через минимум при $x = 1{,}45$ Å, принимая в этой точке значение 105,5 ккал. В окрестностях минимума функция S может быть представлена параболой и ее производная в этой области выражается так:

$$\frac{dS}{dx} = 840\,x - 1218. \tag{8}$$

Графики функций J и S совместно с написанными выше выражениями для их производных позволяют просто рассчитывать молекулы с сопряженными связями. Ниже приведены примеры таких расчетов.

Энергия сопряжения связей и межатомные расстояния для молекул с сопряженными связями

Бензол. Межатомные расстояния в молекуле бензола равны 1,39 Å. Для этого расстояния $J = 38{,}5$ ккал. Следовательно, энергия сопряжения связей (энергия «резонанса»)

$$\varepsilon = 1{,}106\,J = 42{,}5\ \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}.$$

Экспериментальная величина 39 ккал. Расхождение, возможно, связано с тем, что вычисленное и экспериментальное значения энергии сопряжения соответствуют разным определениям этой величины. Эти расхождения, однако, как правило, невелики (см. табл. 3), что оправдывает сопоставление обоих методов вычисления энергии сопряжения.

Аллильный радикал. При расчете следует учитывать суперпозицию двух валентных структур.

$$CH_2 \overset{A}{=} CH - \overset{B}{\uparrow} CH_2 \qquad \overset{\uparrow}{CH_2} - CH = CH_2.$$

(Стрелкой обозначен непарный электрон.) Из соображений симметрии очевидно, что межатомные расстояния A и B равны друг другу. Пренебрегая энергией взаимодействия несоседних электронов, получим по формуле Лондона

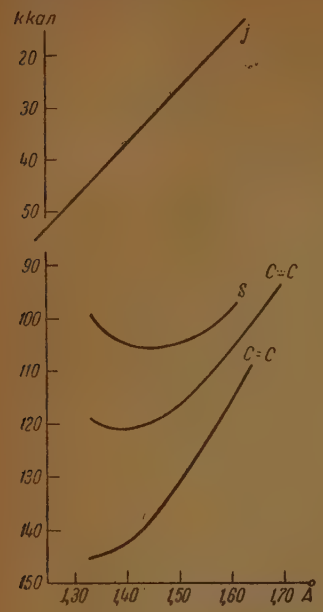


Рис. 1

$$U_\pi = 2Q + J.$$

Q — кулоновская энергия взаимодействия соседних π-электронов. Прибавляя энергию σ-связей, получим:

$$U = 2S + J.$$

Равновесные расстояния $x_A = x_B$ найдутся из условия:

$$\frac{\partial U}{\partial x_A} = 2\frac{\partial S}{\partial x_A} + \frac{\partial J}{\partial x_A} = 0.$$

Принимая во внимание (7) и (8), получим

$$x_A = 1{,}385\ \text{Å}.$$

Так как энергия локализованной структуры выразится

$$U_{\text{лок}} = 2S + \frac{1}{2}J,$$

то энергия сопряжения $\varepsilon = \frac{1}{2}J$. По кривой s рис. 1 находим

$$\varepsilon = 19{,}5\ \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}.$$

Бутадиен. Пользуясь обозначениями

$$CH_2 \overset{B}{=} CH - \overset{A}{C}H \overset{B}{=} CH_2,$$

принимая во внимание симметрию молекулы и пренебрегая энергией взаимодействия несоседних электронов, для U получим выражение

$$U = S_A + 2S_B + \sqrt{4J_B^2 + J_A^2 - 2J_AJ_B}. \tag{9}$$

Квадратный корень можно преобразовать следующим образом:

$$\sqrt{4J_B^2 + J_A^2 - 2J_AJ_B} = \sqrt{3}J_B\sqrt{1 + \frac{1}{6}\left(1 - \frac{J_A}{J_B}\right)} \simeq \sqrt{3}J.$$

Сделанное приближение вносит очень маленькую ошибку. Если $\frac{J_A}{J_B} \geqslant 0{,}5$, то ошибка не превышает 4%. Таким образом, в качестве первого приближения для U можно принять выражение

$$U = S_A + 2S_B + \sqrt{3}J_B. \tag{10}$$

Условия равновесия приводят к уравнениям

$$\frac{\partial S_A}{\partial x_A} = 0 \quad \text{и} \quad 2\frac{\partial S_B}{\partial x_B} + \sqrt{3}\frac{\partial J_B}{\partial x_B} = 0.$$

Пользуясь выражениями (7) и (8), получаем

$$x_A = 1{,}45\,\text{Å} \quad \text{и} \quad x_B = 1{,}34\,\text{Å}.$$

Энергия атомов углерода может быть вычислена по формуле (10) или, более точно, по формуле (9). При этом для S и J берутся соответствующие значения из кривых рис. 1 ($S_A = 105{,}5$, $S_B = 100{,}5$, $J_A = 32{,}0$, $J_B = 43{,}5$ ккал/моль). Расчет по формуле (9) дает для энергии π-электронов $76{,}0\ \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ (75 по формуле (10)).

При локализованных связях энергия равна

$$U_{\text{лок}} = S_A + 2S_B + 2J_B - \frac{1}{2}J_A.$$

Энергия сопряжения из (9) и (11) равна $5\ \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$, что совпадает с экспериментальной величиной.

Гексатриен, октатетраен, нафталин и стирол. Для гексатриена

$$CH_2 \overset{C}{=} CH - CH \overset{B}{=} CH - CH \overset{A}{=} CH - CH \overset{B}{=} CH \overset{C}{=} CH_2$$

Пенни [9] нашел следующее выражение для энергии π-электронов

$$U_\pi = 0{,}709\,J_A + 0{,}123\,J_B + 1{,}650\,J_C;$$

отсюда энергия взаимодействия атомов углерода в гексатриене выразится так:

$$U_\pi = S_A + 2S_B + 2S_C + 0{,}709\,J_A = 0{,}123\,J_B + 1{,}650\,J_C.$$

Из условия равновесия находим межатомные расстояния и величины J и S для различных связей.

Энергия гексатриена при локализации связей равна

$$U_{\text{лок}} = S_A + 2S_B + 2S_C + J_A - J_B + 2J_C.$$

Энергия сопряжения

$$\varepsilon = -0{,}291\,J_A + 1{,}123\,J_B - 0{,}350\,J_C,$$

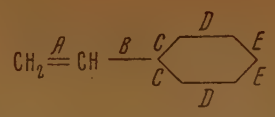
$$\varepsilon = 10\ \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}.$$

Аналогичные расчеты по данным Пенни [5] и Пенни и Кинча [6] были произведены для октатетраена

$$CH_2 \overset{D}{=} CH - CH \overset{C}{=} CH - CH \overset{B}{=} CH - CH \overset{A}{=} CH \overset{B}{=} CH \overset{C}{=} CH \overset{D}{=} CH_2$$

нафталина

и стирола



Результаты расчетов приведены в табл. 3.

Таблица 3

	Межатомные расстояния Å					Обменная энергия π-электронов, ккал	Энергия сопряжения связей, ккал	
	A	B	C	D	E		вычисл.	экспер.
Бензол	1,39					100,3	42,5	39
Нафталин	1,425	1,41	1,38	1,41		149,5	73,7	71
Стирол	1,34	1,45	1,40	1,39	1,395	130,3	46,8	45
Бутадиен	1,45	1,34				76	5	5
Гексатриен	1,36	1,44	1,345			104,4	10	—
Октатетраен	1,42	1,365	1,44	1,345		133,4	16	—
Бесконечная цепь	1,405					12,6*	3,6*	—
Циклобутадиен	1,42					70	35	—
Циклооктатетраен	1,395					124	49,7	—
Графит	1,42					9,5*	9,5*	—
Аллильный радикал	1,385					39	19,5	—
Триплетные состояния								$^1\Gamma_0 - {}^3\Gamma_0$
Бензол	1,425					42,8	42,8	52,7
Бутадиен	1,36	1,47				18,6	12,5	51
Гексатриен	1,48	1,38	1,415			58,5	30	39

* В расчете на один атом.

Графит. Путем экстраполяции Пенни [5] нашел для энергии резонанса графита величину $0{,}27\,J$ (в расчете на один атом углерода). Межатомное расстояние в графите 1,42 Å, следовательно, $J = 35{,}5$ ккал и $\varepsilon = 9{,}5\ \frac{\text{ккал}}{\text{атом}}$.

Бесконечная цепь сопряженных связей. Полагая все связи совершенно равноценными, Пенни [5] путем экстраполяции нашел для обменной энергии π-электронов величину $U_{\text{атом}} = 0{,}35\,J$. Определим межатомные расстояния в бесконечной цепи сопряженных связей и энергию сопряжения, приходящуюся на атом.

Так как $U_{\text{связь}} = U_{\text{атом}}$, то $U_{\text{связь}} = S + 0{,}35\,J$. Отсюда обычным путем находим $x = 1{,}406$ Å и $J = 36{,}5$ ккал. Энергия цепи при локализованных связях выразится так:

$$U_{\text{лок}} = S + \frac{1}{2}\,J - \frac{1}{2}\,\frac{J}{2} = S + 0{,}25\,J\,.$$

Следовательно, энергия сопряжения равна $0{,}10\,J$, или $8{,}6\ \frac{\text{ккал}}{\text{атом}}$.

Возбужденные уровни

Излагаемый метод может быть применен и для оценки положения возбужденных уровней. Рассмотрим в качестве примера низшие возбужденные уровни бутадиена и бензола.

Бутадиен. При расчете возбужденного состояния в уравнении (9) перед корнем следует взять знак минус. Условия равновесия запишутся так

$$\frac{\partial S_A}{\partial x_A} = 0 \quad \text{и} \quad 2\frac{\partial S_B}{\partial x_B} - \sqrt{3}\frac{\partial J_B}{\partial x_B} = 0.$$

Отсюда получаем

$$x_A = 1{,}45\,\text{Å} \quad \text{и} \quad x_B = 1{,}54\,\text{Å}.$$

Определив значения S и J по кривым $\left(S_A = 105{,}5,\ S_B = 103,\ J_A = 32,\ J_B = 21{,}5\ \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}\right)$, получим $U = 273\ \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$. Разность энергий основного и возбужденного состояний равна 109,5 ккал. Эта величина не определяет положение первого максимума поглощения бутадиена, так как согласно принципу Франка — Кондона при поглощении кванта света в молекуле сохраняются межатомные расстояния, соответствующие основному состоянию. Следовательно, максимум поглощения определяется удвоенным значением обменной энергии π-электронов в основном состоянии, т. е. величиной $2 \cdot 76 = 152$ ккал. Это дает для первого максимума поглощения 1870 Å, экспериментальная величина 2170 Å.

Бензол. Энергия атомов углерода в основном состоянии равна $6S + 2{,}606\,J$, ближайший возбужденный уровень характеризуется энергией $6S$ [7]. Таким образом, разность уровней равна $2{,}606\,J$; так как $J = 38{,}5$ ккал, то разность уровней равна 100,3 ккал, что соответствует $\lambda = 2830$ Å. Опытная величина первого максимума поглощения $\lambda = 2650$ Å.

Оценим еще положение полосы флуоресценции в молекуле бензола. В возбужденном состоянии $x = 1{,}45$ Å, что следует из условия равновесия $6\frac{\partial S}{\partial x} = 0$. Это расстояние соответствует нижним колебательным уровням возбужденного состояния, с которых в основном происходят флуоресцентные переходы на уровни основного состояния, соответствующие этому же расстоянию. Таким образом полоса флуоресценции определяется энергией $\Delta E_\Phi = 2{,}606\,J$, где J следует взять для расстояния 1,45 Å. По кривой находим $J = 32$ ккал и $\Delta E_\Phi = 83{,}5$ ккал, что соответствует $\lambda = 3400$ Å. Эта величина находится в прекрасном согласии с экспериментом.

Триплетное состояние

Этилен. Энергия взаимодействия ${}^3W_э$ атомов углерода в триплетном состоянии запишется так:

$${}^3W_э = S - J.$$

Отсюда получаем для равновесного расстояния 1,575 Å и ${}^3W_э = 81\,\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$. Таким образом разность основных уровней синглетного и триплетного состояний этилена равна $145 - 81 = 64$ ккал.

Льюис и Каша [8], исходя из предположения, что фосфоресценция органических соединений происходит в результате перехода молекул из триплетного состояния в синглетное, определили положение трип-

летного уровня для многих соединений из спектров фосфоресценции, Для триплетного уровня этилена они предлагают величину 74 ккал. которая удовлетворительно согласуется с найденной нами величиной * Заметим, что как найденная нами величина, так и данные Льюиса и Каша соответствуют равновесному триплетному уровню. «Оптический» триплетный уровень, соответствующий переходу (запрещенному) $^1\Gamma_0 - {}^3\Gamma_0$, расположен значительно выше. Его положение определяется, очевидно, удвоенной энергией π-электронов в основном синглетном состоянии (межатомное расстояние 1,33 Å). Эта величина равна ~ 90 ккал.

Бутадиен. Энергия бутадиена в триплетном состоянии определяется суперпозицией следующих трех канонических структур:

$$\overset{\uparrow}{C}H_2 - \overset{B}{C}H \underset{\Phi_1}{\overset{A}{=}} CH - \overset{B}{\overset{\uparrow}{C}}H_2 \qquad \overset{\uparrow}{C}H_2 - \underset{\Phi_2}{\overset{\uparrow}{C}H_2 - CH} = CH_2 \qquad CH_2 = \underset{\Phi_3}{CH - \overset{\uparrow}{C}H - \overset{\uparrow}{C}H_2}$$

(стрелками обозначены непарные электроны). Введя волновые функции $\Phi_A = \Phi_1$ и $\Phi_B = \Phi_2 + \Phi_3$ и вычислив матричные элементы по методу Ковнера и Свердлова [10], получим уравнение:

$$\begin{vmatrix} E + J_A - J_B & E + J_A \\ E + J_A & 2E \end{vmatrix} = 0.$$

Откуда

$$E = J_B \pm \sqrt{J_B^2 + J_A^2}.$$

Если принять все связи равноценными, то для нижнего триплетного уровня получим: $U_\pi = Q + 0{,}41\,J$. Считая связи неравноценными, естественно предположить, что они не слишком сильно различаются по энергии, так что после подстановки $J_A = J_B + a$ можно отбросить a^2 по сравнению с другими членами. Тогда получим

$$E = J_B \pm \sqrt{2J_B^2 + 2J_B a} \simeq J_B \pm \sqrt{2}J_B\left(1 + \frac{1}{2}\frac{a}{J_B}\right).$$

Сделанное приближение будет удовлетворительным даже, если J_A составляет половину J_B. Введя снова J_A, для нижнего триплетного уровня (знак минус перед радикалом) получим:

$$U = S_A + 2S_B + 0{,}70\,J_A - 0{,}29J_B.$$

Далее, обычным путем находим

$$x_A = 1{,}36\ \text{Å}, \quad x_B = 1{,}47\ \text{Å}, \quad W = 331{,}5\ \text{ккал}.$$

Энергия молекулы с локализованными связями (структура Φ_1) выразится так:

$$U_{\text{лок}} = S_A + 2S_B + J_A - J_B.$$

Отсюда находим для энергии сопряжения в триплетном состоянии $12{,}5\ \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$, т. е. в 2,5 раза большую величину, чем для энергии сопряжения в синглетном состоянии.

Разность энергий синглетного и триплетного состояний 382,5—331,5 = 51,0 ккал.

* Квантовомеханический расчет, произведенный Хартманом [9], привел к величине 72 ккал. В этой работе не было учтено, что в равновесном триплетном состоянии расстояния между атомами углерода больше, чем в равновесном синглетном. Льюис и Каша полагают, что совпадение величины, найденной Хартманом, с найденной ими является случайным.

Гексатриен. Энергия молекулы гексатриена в триплетном состоянии определяется девятью каноническими структурами, которые можно разбить на три группы:

$$\underset{\Phi_1}{CH_2-CH=CH-CH=CH-CH_2} \qquad \underset{\Phi_5}{\overset{\uparrow}{C}H_2-\overset{\uparrow}{C}H-CH=CH-CH=CH_2}$$

$$\underset{\Phi_2}{CH_2=CH-\overset{\uparrow}{C}H-CH=CH-\overset{\uparrow}{C}H_2} \qquad \underset{\Phi_6}{CH_2=CH-\overset{\uparrow}{C}H-\overset{\uparrow}{C}H-CH=CH_2}$$

$$\underset{\Phi_3}{\overset{\uparrow}{C}H_2-CH=CH-\overset{\uparrow}{C}H-CH=CH_2} \qquad \underset{\Phi_7}{CH_2-\overset{\uparrow}{C}H-CH=CH-\overset{\uparrow}{C}H-CH_2}$$

$$\underset{\Phi_4}{CH_2=CH-CH=CH-\overset{\uparrow}{C}H-\overset{\uparrow}{C}H_2} \qquad \underset{\Phi_8}{CH_2-CH=CH-\overset{\uparrow}{C}H-\overset{\uparrow}{C}H-CH_2}$$

$$\underset{\Phi_9}{CH_2-\overset{\uparrow}{C}H-\overset{\uparrow}{C}H-CH=CH-CH_2}$$

Исключив из рассмотрения энергетически наименее выгодную третью группу структур (Φ_7, Φ_8, Φ_9) и введя функции

$$\Phi_A = \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3, \quad \Phi_B = \Phi_4 + \Phi_5 + \Phi_6,$$

получим вековое уравнение второй степени.

Вычисление матричных элементов приводит к следующим выражениям:

$$\begin{aligned} H_{AA} &= 22Q - 12J_A + 32J_B + 8J_C \\ H_{BB} &= 12Q + 4J_A - 4J_B + 8J_C \\ H_{AB} &= 11Q + J_A + 12J_B + 10J_C \end{aligned}$$

Решая вековое уравнение и полагая, что J_B и J_C не сильно отличаются от J_A, получим следующее выражение для энергии нижнего триплетного уровня

$$U = S_A + 2S_B + 2S_C - 0{,}225\,J_A + 1{,}087\,J_B + 0{,}628\,J_C.$$

Отсюда обычным путем получаем:

$$x_A = 1{,}48\,\text{Å}, \quad x_B = 1{,}38\,\text{Å}, \quad x_C = 1{,}45\,\text{Å}, \quad U = 581{,}2 \text{ ккал}.$$

Энергия сопряжения (относительно структуры Φ_1) равна 30,3 ккал, в 3 раза больше чем для синглетного состояния. Разность уровней синглетного и триплетного равна $620 - 581 = 39$ ккал.

Льюис и Каша [8], обсуждая вопрос об энергии сопряжения в триплетном состоянии, высказывают мнение, что для линейных полиенов достаточно учитывать лишь структуры типа Φ_1, т. е. с закрепленными на концах молекулы непарными электронами. Энергия сопряжения в этом приближении будет такого же типа, как в молекуле бутадиена:

$$U = S_A + 2S_B + 2S_C + \sqrt{3}\,J_B - J_C.$$

Отсюда получаем: $x_A = 1{,}45$ Å, $x_B = 1{,}34$ Å, $x_C = 1{,}515$ Å, $U = 566$ ккал. Энергия сопряжения (относительно локализованной структуры Φ_1) равна 5 ккал, вместо 30 ккал по более точному расчету. Триплетный уровень при этом расчете оказывается на 14 ккал выше. Таким образом, приближение Льюиса и Каша слишком грубое.

Бензол. Полагая, что в молекуле бензола в триплетном состоянии (основном) все связи равноценны, Скляр [7] вычислил для обменной

энергии π-электронов величину 1,24 α. Таким образом, имеем:

$$U = 6S + 1{,}24\,J.$$

Отсюда находим равновесное расстояние 1,425 Å и $U = 674{,}6$ ккал. Для разности $^1\Gamma_0 - {}^3\Gamma_0$ находим величину 52,7 ккал. Разность энергии, соответствующая оптическому переходу ($x = 1{,}39$ Å), составляет $(2{,}61 - 1{,}24) \cdot 38{,}5 = 52{,}8$ ккал*. Теренин [11] полагает, что этот уровень следует отождествить с уровнем ^3E_U, который расположен над основным на 50,6 ккал (5600 Å). Как видно, согласие с расчетом очень хорошее.

Льюис и Каша [8], исходя из спектра фосфоресценции, указывают для триплетного уровня величину 85 ккал. Очевидно, для ароматических углеводородов в условиях опытов Льюиса и Каша фосфоресценция происходила не с нижнего триплетного уровня.

Обсуждение результатов

В табл. 3 собраны результаты вычислений межатомных расстояний, обменной энергии π-электронов и энергий сопряжения связей (резонанса) для рассмотренных выше молекул. Вычисленные нами межатомные расстояния практически совпадают с величинами, найденными Пенни [5]. Вычисленные энергии сопряжения совпадают с экспериментальными значениями. Наконец, произведенные оценки низших возбужденных уровней, а также триплетных уровней удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями. Следует подчеркнуть, что совпадение вычисленных и экспериментальных величин имеет место только при соблюдении двух условий: 1) применение высоких энергий связей, соответствующих теплоте сублимации алмаза 170 ккал, и 2) учета зависимости энергии связи от межатомных расстояний.

Значение правильного выбора энергий связи показывает табл. 4, в которой сопоставлены опытные величины с вычисленными при использовании двух различных значений энергии сублимации алмаза: 170 и 125 ккал. Вычисления в обоих случаях производились одинаковым методом, т. е. путем построения функций S и J. Для низкого значения энергии сублимации алмаза взяты энергии связи, предложенные Сыркиным [12].

Кривые S и J в обоих случаях имеют одинаковую форму, что приводит к совпадающим межатомным расстояниям, но энергетические характеристики в обоих случаях совершенно различны.

Как видно из табл. 4, высокие значения энергий связей приводят к удовлетворительному согласию вычисленных величин с экспериментальными, тогда как низкие значения дают резко приуменьшенные величины**.

Обычно при расчетах методом электронных пар энергетические характеристики молекул вычисляют при помощи одного параметра α, который представляет обменную энергию π-электронов соседних атомов углерода. Эта величина считается одинаковой для всех пар атомов. Сопоставляя вычисленные таким образом величины с экспериментальными, можно определить α. Результаты таких расчетов приведены в табл. 5.

В этой же таблице приведены и значения α, найденные из вычисленных значений энергий при помощи функций S и J, т. е. с учетом неравноценности связей.

---

* Совпадение с величиной разности равновесных уровней 52,7 ккал является следствием случайной компенсации противоположных факторов.

** Кинч и Пенни [13] указывают, что спектры поглощения бензола, бутадиена и гексатриена согласуются с энергией сублимации графита 170 ккал.

Таблица 4

	Экспериментальная величина	Вычисленные величины	
		Энергия сублимации графита	
		170 ккал	125 ккал
Энергия сопряжения			
Бензол	39; 36 ккал *	42,5 ккал	22,7 ккал
Бутадиен	5; 4 ккал *	5 ккал	1,6 ккал
Первый максимум поглощения			
Бензол	2650 Å	2830 Å	5300 Å
Бутадиен	2170 Å	1883 Å	3088 Å
Нижний триплетный уровень			
Этилен	74 ккал	64 ккал	22,5 ккал
Бензол	51 ккал	52,7 ккал	27 ккал

* Первая цифра соответствует теплоте сублимации графита 170 ккал, вторая — величине 125 ккал.

Таблица 5

	Экспериментальное значение, ккал	Теоретическая величина, все связи равноценны	α, ккал	
			эксперимент	расчет
Энергия сопряжения				
Бензол	39	1,106α	35	38,5
Нафталин	71	1,98α**	36,4	37
Стирол	45	1,32α	34	35,5
Бутадиен	5	0,23α	22	22
Гексатриен	—	0,48α	—	21
Октатетраен	—	0,72α	—	22
Первый максимум поглощения				
Бензол	107	2,606α	41	38,5
Бутадиен	130	3,46α	37,5	44
Расстояние между синглетным и триплетным уровнями				
Бензол	51,5	1,37α	37,5	38,5
Этилен	74	2 α	37	32
Бутадиен	—	1,32α	—	38,5
Гексатриен	—	0,99α	—	39,1

** Эта величина соответствует принятому приближению при расчете межатомных расстояний. Точный расчет дает 2,04α.

Экспериментальные значения α изменяются в широком интервале от 22 (энергия сопряжения в бутадиене) до 41 ккал (первый максимум поглощения бензола). α, полученные из расчета, в общем повторяют этот ход. В частности, из табл. 5 видно, что резко различные значения α, получающиеся из энергий сопряжения ароматических углево-

дородов и ациклических полиенов, целиком связаны с различиями в межатомных расстояниях. Учет зависимости энергий связи от межатомных расстояний позволяет получить более правильные величины для первого возбужденного уровня бензола и бутадиена, чем если принять величину α, вычисленную из энергии сопряжения соответствующих молекул. Вычисленные значения в этих случаях все же довольно значительно отличаются по абсолютной величине от экспериментальных величин. Это различие связано с неточностью метода расчета, который применял Скляр для вычисления возбужденных уровней. Значительное различие получается также и для триплетного уровня этилена. Однако экспериментальное значение триплетного уровня этилена едва ли можно считать достаточно надежно установленным, поэтому обсуждение этого расхождения пока преждевременно.

Триплетные состояния для первых шести полиенов были рассчитаны Гюккелем [14], для высших полиенов и многих сложных соединений — Дяткиной и Сыркиным [15]. В обеих работах расчет производился методом молекулярных орбит. В табл. 6 сопоставлены результаты расчета обоими методами.

Таблица 6

Расстояние между синглетным и триплетным уровнями

	Метод электронных пар	Метод молекулярных орбит	$\frac{\beta}{\alpha}$
Бензол	$1{,}37\alpha$	2β	0,685
Этилен	2α	2β	1,00
Бутадиен	$1{,}32\alpha$	$1{,}24\beta$	1,06
Гексатриен	$0{,}99\alpha$	$0{,}89\beta$	1,11

Отношение $\frac{\beta}{\alpha}$ здесь значительно выше, чем для синглетного и дублетного состояний.

Зная зависимость энергии от межатомного расстояния, можно получить более точные сведения о связи между строениями мезомерных молекул и обменной энергией π-электронов, а также энергией сопряжения.

Как обменная энергия π-электронов, так и энергия сопряжения определяются двумя факторами: 1) взаимным расположением атомов и 2) межатомными расстояниями. При локализации связей линейная конфигурация приводит к более высокой энергии π-электронов, чем циклическое расположение такого же числа атомов, благодаря меньшему числу отталкивательных взаимодействий. Энергия сопряжения, напротив, значительно выше для циклических молекул, чем для линейных. Условия равновесия для циклических молекул в значительной степени определяются условиями максимального сопряжения связей, что вызывает приблизительное равенство всех межатомных расстояний. Для ациклических полиенов условия равновесия определяются главным образом условием максимальной энергии отдельных π-связей и возможным малым отталкиванием электронов соседних пар. Это приводит к попеременному чередованию коротких (почти этиленовых) и удлиненных связей. Значительное неравенство межатомных расстояний вызывает снижение энергии сопряжения по сравнению с той величиной, которую можно было бы ожидать для линейной конфигурации атомов, но при равенстве связей. Этим объясняются низкие значения α, которые получаются из энергии сопряжения ациклических полиенов.

Высказанные здесь соображения подтверждаются также рисунком 2, на

котором расположены молекулы в порядке возрастания общей энергии π-электронов (*a*) и энергии сопряжения (*b*), отнесенных к одному атому углерода («удельная энергия сопряжения»).

Наибольшей энергией π-электронов на атом обладает этилен. Затем идут ациклические полиены. Циклические полиены располагаются ниже. Несмотря на значительное возрастание энергии сопряжения, общая обменная энергия π-электронов у циклических углеводородов ниже, чем у ациклических углеводородов с тем же числом атомов углерода. Если считать все связи равноценными, то мы в ряде случаев приходим к обратному (ошибочному) выводу. Ниже бензола располагаются полициклические полиены. Возрастание энергии сопряжения в этих молекулах не может компенсировать понижение энергии локализованных связей. Появление атомов, имеющих трех соседей, и как следствие этого увеличение числа отталкивательных взаимодействий являются причиной этого понижения. Предельный случай представляет графит, где энергия локализованных связей равна нулю и вся энергия π-электронов вызвана эффектом сопряжения связей.

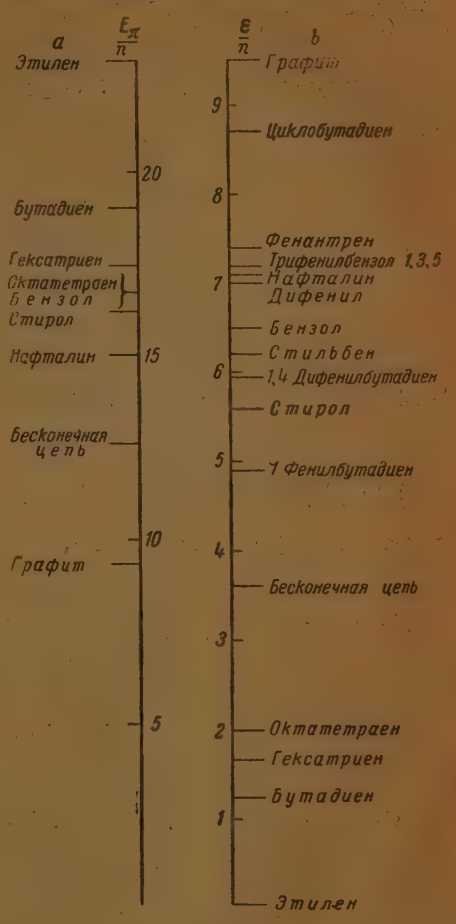


Рис. 2

Наибольшая удельная энергия сопряжения у графита 9,5 $\frac{\text{ккал}}{\text{атом}}$. Между графитом и бензолом, с удельной энергией сопряжения 6,5 $\frac{\text{ккал}}{\text{атом}}$, располагаются все циклические углеводороды и углеводороды, молекулы которых составлены из изолированных циклов, соединенных друг с другом простыми связями. Малой удельной энергией сопряжения обладают циклические полиены. С увеличением числа сопряженных связей удельная энергия сопряжения возрастает, и для бесконечной цепи достигает 3,6 $\frac{\text{ккал}}{\text{атом}}$. В этом ряду особенно резко сказывается зависимость энергии сопряжения от межатомных расстояний. Это видно из следующего примера. Если выражать энергию π-электронов через один параметр α, то удельная энергия сопряжения для бесконечной цепи равна $0{,}10\,\alpha$, а для октатетраена $0{,}091\,\alpha$, т. е. 91% от значения для бесконечной цепи. Если же выражать энергию в абсолютных единицах, то удельная энергия сопряжения для октатетраена составляет лишь 55% от соответствующей величины для бесконечной цепи. Это различие связано с тем, что в октатетраене имеется еще значительное неравенство межатомных расстояний, которое снижает энергию сопряжения. Как

показал расчет Коулсона [16], равные межатомные расстояния достигаются, лишь начиная с седьмой связи от концов цепи. Поэтому достижения предельной величины удельной энергии сопряжения можно ожидать для полиенов, содержащих не меньше восьми сопряженных связей.

Между бензолом и бесконечной цепью сопряженных связей располагаются углеводороды, в которых сопряжены бензольные кольца с двойными связями. Энергия сопряжений для 1,4-дифенилбутадиена вычислена из теплоты гидрогенизации и принятых в настоящей работе значений для энергий связи. Энергия сопряжения для фенилбутадиена вычислена при помощи простой эмпирической формулы, которая будет рассмотрена в другом месте.

Автор выражает благодарность С. С. Медведеву за интерес, проявленный к настоящей работе.

Выводы

Произведен расчет некоторых молекул, содержащих сопряженные связи методом электронных пар при учете различий в межатомных расстояниях. При выборе абсолютных значений энергий связи, соответствующих теплоте сублимации графита 170 ккал, расчеты приводят к удовлетворительному согласию с экспериментом для межатомных расстояний, энергий сопряжения связей, возбужденных и триплетных уровней.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
2. XI. 1949

ЛИТЕРАТУРА

1. Lloyd a. Penney, Trans. Far. Soc., **35**, 835, 1939.
2. Herzberg, J. Ch. Ph., **10**, 306, 1942.
3. Gaydon a. Penney, Proc. Roy. Soc., **183**, 374, 1945.
4. Long a. Norrrish, Nature, **157**, 486, 1946.
5. Penney, Proc. Roy. Soc., **158**, 306, 1937.
6. Penney a. Kynch, Proc. Roy. Soc., **164**, 409, 1938.
7. Sklar, J. Ch. Ph., **5**, 669, 1937.
8. Lewis a. Kasha, J. Amer. Ch. Soc., **55**, 2100, 1944.
9. Hartmann, Z. ph. Ch., **53 B**, 96, 1943.
10. Ковнер и Свердлов, ДАН, **59**, 1129, 1948.
11. Теренин, Журн. физ. хим., **18**, 1, 1944.
12. Сыркин, Журн. физ. хим., **17**, 347, 1943.
13. Kynch a. Penney, Proc. Roy. Soc., **179**, 214, 1941, цитировано по Gaydon, «Dissociation energies and spectra of diatomic molecules».
14. Hückel, Z. f. Physik, **76**, 628, 1932.
15. Дяткина и Сыркин, Изв. АН, ОХН., 543, 1945.
16. Coulson, Proc. Roy. Soc., **169**, 413, 1939.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ С ПОМОЩЬЮ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

В. Н. Никитин

Применение рентгеновских лучей к исследованию целлюлозы в сочетании с химическими данными о строении ее молекулы позволило установить, что целлюлоза состоит из длинных молекул, которые в случае волокна рами лежат приблизительно параллельно оси волокна.

В настоящее время считают, что молекула целлюлозы состоит из повторяющихся единиц двух β-d-глюкозных остатков, соединенных глюкозидными связями между углеродами 1 и 4 (рис. 1).

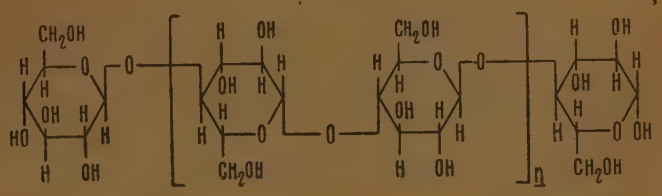


Рис. 1. Цепь молекулы целлюлозы

Однако вопрос о постоянстве расстояний между цепями в целлюлозе и ее производных, а также о силах взаимодействия между цепями все еще находится в стадии дискуссии.

Ряд исследователей (Марк, Мейер, Фрей-Вислинг и др.) считает, что целлюлоза в основном состоит из кристаллических областей (мицелл), где цепи ее параллельно ориентированы по отношению друг к другу и прочно удерживаются междумолекулярными силами, и меньших неориентированных областей (аморфной части). Эти длинные цепи проходят как через ориентированные области, так и через неориентированные.

Каргин, Михайлов, Карпов и другие [1, 2, 3, 4, 5] на основании рентгенографических и электронографических исследований рассматривают целлюлозу и ее дериваты не как вещества, обладающие определенной кристаллической структурой, а как жидкость, обладающую большими асимметричными молекулами, расположенными беспорядочно друг относительно друга. Однако они допускают местное упорядочение этих молекул, подобно тому как это имеет место у высокоструктурированных жидкостей.

Каргин и Лейпунская [3] считают, что распространенное представление о кристаллическом строении целлюлозы основано на неправильной интерпретации рентгеновских снимков. Изучая гидратцеллюлозные пленки методом электронной диффракции, эти исследователи пришли к выводу [3], что кристаллическая решетка в гидратцеллюлозе отсутствует и что даже в малых областях нет постоянства расстояний между цепями.

В 1926 г. Спонслер и Доре высказали предположение, что ориентация целлюлозных цепей в рами стабилизируется вторичными валентными силами, связанными с гидроксильными группами глюкозных остатков.

В дальнейшем при рассмотрении междумолекулярных сил, действующих в целлюлозе, Хюггенс (6) применил к целлюлозе концепцию о водородной связи.

Марк [7] при обсуждении элементарной кристаллографической ячейки целлюлозы делает предположение, что в направлении ребра *a* этой ячейки атомы кислорода, принадлежащие разным цепям, стянуты силами водородной связи.

В последнее время Пирс [8] на основании расшифровки рентгенограмм дал новую модель расположения атомов в элементарной ячейке целлюлозы, которая находится в зависимости от допускаемых им внутримолекулярных (клещевидных) водородных связей, образуемых вследствие поворота первичных гидроксильных групп. Пирс допускает в целлюлозе и междумолекулярные водородные связи.

Роговин [9] в своей обзорной работе также высказывается за существование водородной связи в целлюлозе.

Н. И. Никитин с сотрудниками [10] объяснили наблюдаемые ими изменения в свойствах целлюлозы при ее мерсеризации, слабом метилировании и этилировании с точки зрения существования в волокне водородной связи.

Следует отметить, что Каргин с сотрудниками [1, 2, 3, 4, 5], излагая свои взгляды на строение целлюлозы, не принимали во внимание возможности существования в целлюлозе водородных связей. Так, например, Михайлов, Каргин и Бухман [5], исследуя рентгенографическим методом ориентацию искусственного волокна, считали, что расположение целлюлозных цепей в нем не может фиксироваться взаимодействием групп OH.

Приведенные представления о строении целлюлозы основаны главным образом на рентгенографических данных.

Из немногочисленных спектроскопических работ, в которых исследовалась целлюлоза и ее производные [11, 12, 13], только работа Эллиса и Басса [12] была посвящена выяснению строения целлюлозы. Эти авторы, исследуя спектр поглощения природного и мерсеризованного волокна рами в области 1—2,5 μ, пришли к выводу, что в природном волокне гидроксилы включены в водородную связь.

Из приведенного краткого обзора видно, что различные исследователи имеют неодинаковые представления о строении целлюлозы.

В настоящей работе исследовался спектр поглощения целлюлозы и ее производных в инфракрасной области (1—4 μ).

Мы полагали, что применение спектроскопического метода исследования к целлюлозе и ее производным прольет некоторый свет на вопросы, связанные с их строением.

Исследование природных целлюлозных волокон

Наблюдения велись на саморегистрирующем светосильном монохроматоре ИСП-14 автоколлимационного типа, кратко описанном в работе Теренина и Ярославского [14].

Входная часть прибора в нашем случае была переделана для работы на одном световом пучке. В приборе была использована 60° кварцевая призма. С помощью этого монохроматора мы могли проводить исследования в области 1—2,5 μ.

Спектроскопическому исследованию подвергались волокна рами и хлопка (линтер) в нативном и мерсеризованном состоянии.

Мерсеризация волокон проводилась 18%-ной щелочью при температуре 24° С, после чего образцы отмывались дестиллированной водой, затем слабым раствором уксусной кислоты и далее снова дестиллированной водой до полного удаления щелочи.

Все исследуемые материалы были высушены до постоянного веса при 110° С, после чего они дополнительно подвергались сушке под вакуумом при той же температуре.

Высушенные пучки волокна, толщиной примерно в 1 мм, помещались в кювету со смесью CCl_4 и CS_2, имеющей показатель преломления 1,57. При этом образцы становились полупрозрачными. Отметим, что как CCl_4, так и CS_2 не обладают селективным поглощением в исследуемой области.

Полученные спектрограммы природного и мерсеризованного рами, а также мерсеризованного линтера представлены на рис. 2.

Волокно рами (рис. 2, кривая *II* имеет в области 1,5 μ три полосы поглощения 1,49, 1,54 и 1,58 μ. В области 2 μ видна полоса поглощения 2,11 μ. Аналогичные полосы для рами наблюдали Эллис и Басс [12].

Исследованный нами спектр поглощения волокон хлопка (линтер) имел слабую область поглощения 1,5—1,6 μ, а также полосу поглощения у 2,11 μ (рис. 2, кривая *III*).

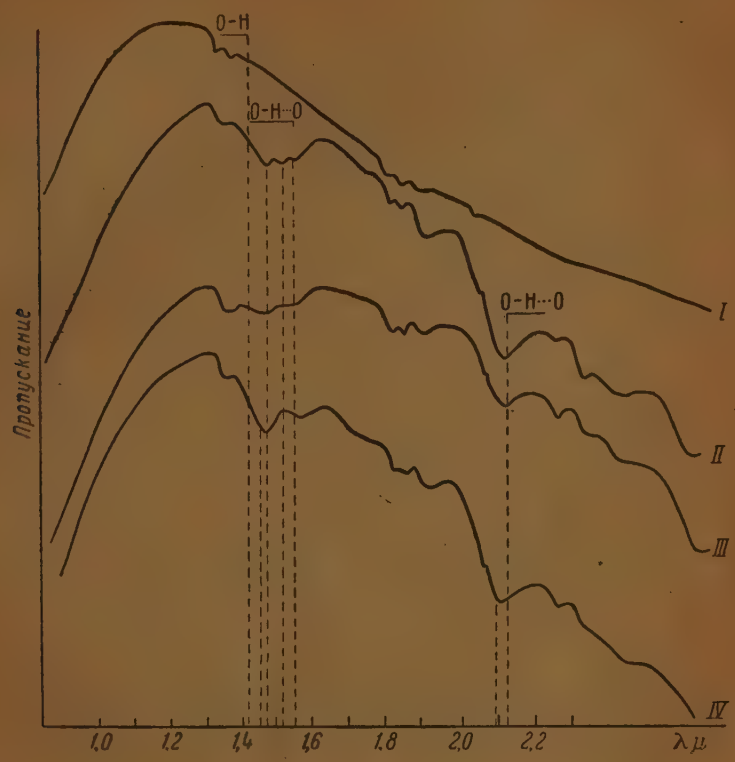


Рис. 2. Кривая *I* — спектральное распределение энергии источника света. Спектрограммы рами (кривая *II*), хлопка (кривая *III*) и мерсеризованных волокон рами и хлопка (кривая *IV*)

После мерсеризации волокна рами и хлопка имели идентичные спектрограммы, которые, однако, отличались от спектрограмм необработанных волокон. Полученные спектрограммы представлены на рис. 2. Как видно, в областях 1,5 и 2 μ находятся полосы поглощения мерсеризованных волокон, которые лежат при 1,48, 1,58 и 2,09 μ. Кроме того, в мерсеризованном, а также в нативном волокне, наблюдается слабое поглощение в области 1,94 μ (рис. 2). Ниже при исследовании эфиров целлюлозы и гидратцеллюлозных прозрачных пленок мы покажем, что эта полоса, как и полосы 1,48, 1,57 и 2,09 μ, характеризует колебания групп O — H, которые возмущены водородной связью. Это подтверждается и тем, что полосы поглощения многих ассоциированных веществ лежат в указанных областях. Так, например, спектр поглощения этилового спирта (рис. 5, кривая *IV*) имеет полосы поглощения возмущенных групп OH, которые лежат примерно там же, где и полосы исследуемых волокон.

Для объяснения тех изменений в поглощении, которые имеют место при переходе от природного волокна к мерсеризованному, мы применили представление, основанное на экспериментальных работах [15, 16, 17], согласно которому ширина полосы гидроксилов, включенных в водородную связь, является следствием вариации расстояний между кислородами в связях O — H··· O. Оказалось возможным подтвердить это представление, исследуя спектр поглощения сахара в двух его состояниях— кристаллическом и аморфном.

Исследование сахара представляло интерес и с другой точки зрения, так как строение его молекулы близко со строением повторяющихся единиц целлюлозы, образующих длинную молекулу целлюлозы. На рис. 3 представлены спектрограммы, полученные от кристаллов сахара и леденца, имевших равную толщину (1 мм).

Кристаллический сахар (кривая *II*) имеет острую полосу поглощения 1,44 μ, отвечающую валентным колебаниям гидроксилов (первый обертон 2 ν основной частоты ν), не включенных в водородную связь. К этой полосе примыкает широкая двойная полоса с центрами у 1,51 и 1,58 μ, которая характеризует ту часть гидроксилов кристаллического сахара, которые включены в водородную связь. Отметим, что Эллис и Басс [18] считают, что в элементарной ячейке кристаллического сахара имеются четыре свободных гидроксила и двенадцать, включенных в водородную связь.

Исследуемый нами прозрачный леденец, который был получен осторожным плавлением сахара, имел иной спектр поглощения, чем кристаллический сахар.

В спектрограмме леденца (кривая *III*), в отличие от кристаллического сахара, наблюдается полоса OH 1,48 μ, которая смещена и расширена в сторону коротких длин волн относительно полосы кристаллического сахара 1,51 μ (кривая *II*).

Мы считаем, что это смещение с одновременным расширением полосы связано с тем, что в леденце имеется больше, чем в кристаллическом сахаре, таких гидроксилов, которые в меньшей степени возмущены водородной связью (частоты колебаний O — H больше). Это является следствием более беспорядочного расположения молекул в леденце, что приводит к увеличению расстояния между кислородами в отдельных связях O — H···O. Таким образом, можно говорить об увеличении среднего расстояния между кислородами в связях O — H···O, которое имеет место при переходе от кристаллического сахара к леденцу (аморфное тело). Это ведет к повышению энергии системы.

Исчезновение в леденце полосы 1,44 μ не является следствием того, что в нем отсутствуют свободные гидроксилы, так как поглощение в этой области у леденца и у кристаллического сахара примерно одинаково. Можно считать, что присутствие в веществе свободных гидроксилов не обязательно должно проявляться в виде появления отдельной острой полосы, характеризующей колебания этих гидроксилов. Оно может проявляться и просто в виде поглощения в области расположения частоты свободных гидроксилов, как, например, это имеет место у леденца, где поглощение у 1,44 μ велико.

Плавный переход поглощения в спектрограмме леденца в области 1,44 μ является следствием вариации расстояния O — H···O и говорит о том, что в леденце имеются гидроксилы, которые слабо возмущены водородной связью. Частоты колебаний этих гидроксилов близки к частоте колебания свободных O — H.

Следует отметить изменения полос поглощения, наблюдаемые 1,7 и 2,02 μ при переходе от кристаллического сахара к леденцу (рис. 3).

Для объяснения спектрограмм природного и мерсеризованного волокна мы применим представление, которое было развито при обсуждении спектров поглощения кристаллического и аморфного сахара.

Как видно из рис. 2, природные волокна рами и хлопка имеют слабое поглощение в области расположения частоты свободных гидроксилов (6950 см$^{-1}$, полоса 1,44 μ). Это указывает на то, что в природном волокне имеется мало гидроксилов, не включенных в водородную связь.

В том случае, когда свободные гидроксилы представлены в достаточном количестве, как это имеет место в кристаллическом сахаре (рис. 3) и эфирах целлюлозы (рис. 4), появляется острая полоса 1,44 μ.

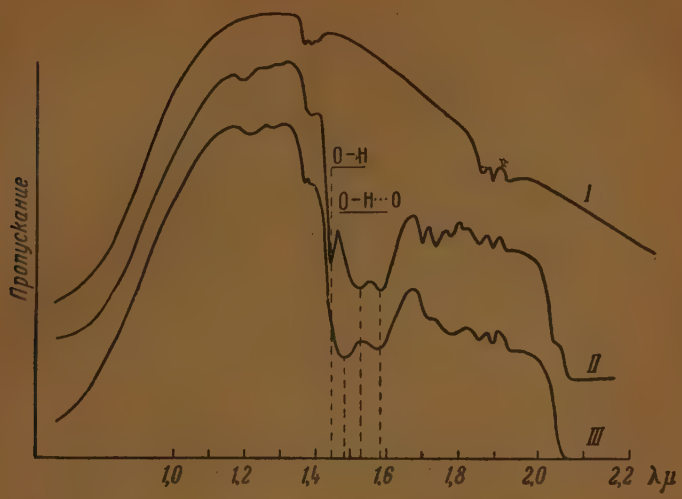


Рис. 3. Кривая *I* — спектральное распределение энергии источника света. Спектрограммы кристаллического сахара и леденца представлены соответственно кривыми *II* и *III*

Таким образом, можно считать, что в природных волокнах практически все гидроксилы включены в водородную связь.

В мерсеризованном волокне (рис. 2) наблюдается увеличение поглощения у 1,44 μ. Это позволяет предполагать, что при мерсеризации в волокне освобождается некоторое количество гидроксилов от водородной связи.

Как уже отмечалось, мерсеризованное волокно имеет спектр поглощения, отличный от природного волокна. Это выражается в том, что в мерсеризованном волокне наблюдается сдвиг полос поглощения в сторону коротких длин волн соответственно к 1,48 и 2,09 μ и исчезновение полосы 1,54 μ.

Существенным является и то, что интенсивность наиболее коротковолновой полосы 1,48 μ мерсеризованного волокна довольно велика по сравнению с полосами поглощения природного волокна, расположенными в этой области. Таким образом, при мерсеризации наряду со сдвигом полос в коротковолновую область имеет место и перераспределение интенсивности поглощения. Мы считаем, что все это вызвано тем, что при мерсеризации происходит увеличение среднего расстояния между кислородами в связях O — H··O, как это имеет место при переходе от кристаллического сахара к леденцу. Иначе можно сказать, что в мерсеризованном волокне увеличивается количество связей, прочность которых не велика по сравнению с количеством таких же связей в природном волокне.

Следует указать, что атомы кислорода в связях O — H···O, принадлежащие соседним цепям целлюлозы, могут находиться на расстояниях, не превышающих действия сил водородной связи. Это дает нам представление о расстоянии между цепями целлюлозы, которые связаны силами водородной связи.

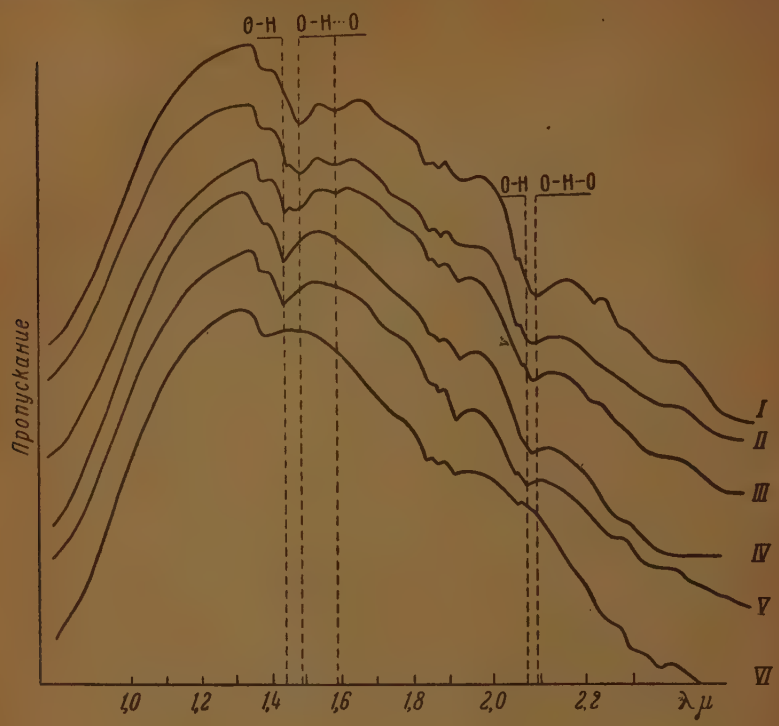


Рис. 4. Спектрограммы мерсеризованного рами (кривая *I*), нитрованного с содержанием 3% азота (кривая *II*), линтера с 5,5% N (кривая *III*), рами с 7,6% N (кривая *IV*), линтера с 12% N (кривая *V*) и линтера с содержанием 13,7% (кривая *VI*)

Нужно полагать, что водородная связь является упорядочивающим фактором в строении целлюлозы. В связи с этим представляет интерес вывод Эллиса и Басса [12] при изучении инфракрасного спектра поглощения природного рами в поляризованном свете, что в волокне рами имеются гидроксилы, которые определенно ориентированы относительно оси волокна.

Исследование нитрованного волокна

Наши спектроскопические исследования целлюлозы в различных ее состояниях показали, что гидроксилы целлюлозы в основном включены в водородную связь. Можно было предполагать, что при частичном замещении атомов водорода гидроксилов более или менее объемистыми радикалами (реакция этерификации) водородные связи, действующие между цепями целлюлозы, будут рваться, так как расстояния между кислородами O — H···O, принадлежащими разным молекулярным цепям, будут при этом больше чем 2,8 Å.

Исследованию подвергались волокнистые нитрованные образцы линтера, содержащие 5,5, 12 и 13,7% азота. Образец с содержанием азота в 13,7% соответствовал почти полностью замещенному продукту (14,14%). Кроме того, мы исследовали нитрованные волокнистые образцы рами, содержащие 3 и 7,6% азота. Все образцы предварительно подвергались сушке при 110° С под вакуумом.

Исследованию подвергались пучки нитрованных волокон, толщина которых равнялась примерно 1 мм; все образцы снимались в кювете, наполненной смесью CCl_4 и CS_2.

Следует отметить, что нитроцеллюлоза оказалась очень удобной для спектроскопических наблюдений, так как полосы поглощения группы $-NO_2$ не лежат в исследуемой области.

На рис. 4 приведены спектрограммы, полученные для различно нитрованных образцов.

Так как поглощение природного рами и хлопка в области 1,5 μ различно, то для сравнения с нитрованными образцами мы поместили на рис. 4 спектрограмму мерсеризованного волокна (кривая *I*).

Сравнивая спектрограммы *I*, *II*, *III*, *IV* и *V* (рис. 4), наблюдаем с ростом степени замещения постепенное появление острой полосы 1,44 μ, которая характеризует колебания свободных гидроксилов. Одновременно имеет место постепенное исчезновение полос 1,48 и 1,58 μ. Как указывалось, эти полосы отвечают колебаниям гидроксилов, включенных в водородную связь. Кроме того, можно заметить, что с ростом нитрации появляется острая полоса 1,91 μ. Эта полоса будет обсуждена при исследовании прозрачных пленок динитрата, где она проявляется более четко. В области 2 μ наблюдается уменьшение интенсивности поглощения и смещение полосы от 2,09 μ для мерсеризованного волокна к 2,07 μ для сильно нитрованного волокна (кривая *V*). Изменения, происходящие в спектре поглощения при переходе от мерсеризованного волокна к нитрованному, связаны с освобождением гидроксилов от водородной связи. Это является следствием того, что введение в волокно объемистых групп — NO_2 приводит к раздвижению цепей, которое и сопровождается разрывом водородных связей (освобождением гидроксилов).

Нитрованное волокно, где почти все водородные атомы гидроксилов замещены (кривая *VI*), не имеет полос поглощения, характерных для групп OH. Это подтверждает то, что наблюдаемые в других случаях полосы (рис. 2 и 4) действительно относятся к группам OH.

Отметим, что сходство полос поглощения мерсеризованного волокна и низко нитрованного (рис. 4) указывает на то, что нитрации предшествует мерсеризация.

Исследование пленок целлюлозы и ее производных

Спектроскопическому исследованию подвергались тонкие прозрачные пленки динитрата, ацетилцеллюлозы, этилцеллюлозы и гидратцеллюлозы.

Пленки эфиров целлюлозы приготовлялись путем выливания их растворов на ровную поверхность стекла. Во избежание помутнения пленок, испарение растворителя велось в эксикаторе. Полученные таким образом тонкие пленки сушились под вакуумом при 110° С.

Гидратцеллюлозные пленки приготовлялись путем денитрации нитропленок и деацетилирования ацетильных пленок.

Денитрация велась в течение двух часов при комнатной температуре в 125 мл концентрированного раствора аммиака, 325 мл воды и 50 мл этилового спирта. Предварительно через этот раствор продувался в течение 40 мин. H_2S. Полученные гидратцеллюлозные пленки тщательно отмывались водой.

Деацетилирование производилось в течение 24 час. в 0,4 *М* растворе NaOH в этиловом спирте. Обработанные таким образом пленки отмывались 10%-ным раствором уксусной кислоты в воде и после этого дестиллированной водой.

Гидратцеллюлозные пленки, полученные этими двумя способами, сушились в высоком вакууме над фосфорным ангидридом при 110° С в течение 50 часов.

Образцы снимались на монохроматоре ИСП-14 и на спектрофотометре Бекмана (модель I-R-2), который позволяет получать спектрограммы в области основных частот валентных колебаний групп O — H (3600 $см^{-1}$). В дальнейшем представлялось интересным сопоставить результаты, полученные для основной частоты валентных колебаний групп O — H (3600 $см^{-1}$, полоса у 2,8 μ) с данными, полученными в области 1—2,5 μ.

Исследуемые образцы, снимаемые на монохроматоре ИСП-14, состояли из стопы тонких пленок общей толщиной в 1 мм, помещаемой для увеличения прозрачности в кювету с CCl_4; пленки, которые исследовались на спектрофотометре Бекмана, имели толщину порядка нескольких микрон.

На рис. 5 представлены спектрограммы пленок динитрата (кривая *II*) и денитрованных пленок (кривая *III*), полученные на спектрографе ИСП-14.

Спектрограмма прозрачных пленок динитрата (рис. 5, кривая *II*) имеет такие же полосы поглощения, как и волокнистый образец той же степени замещения (рис. 4), однако полосы поглощения в прозрачных пленках более четко выявлены. Острые полосы динитрата (рис. 5, кривая *II*) 1,44, 1,91 и 2,07 μ следует отнести к гидроксилам, не включенным в однородную связь.

Спектрограмма для гидратцеллюлозных пленок, полученных в результате денитрации, представлена на рис. 5 (кривая *III*).

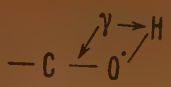
Денитрация заключается в замещении объемистых групп NO_2 атомами водорода. При этом устраняются стерические причины, мешающие гидроксилам вступать в водородную связь, и растет число гидроксилов. Все это находит свое отражение в спектрограмме гидратцеллюлозы, полученной в результате денитрации. Действительно, у гидратцеллюлозы (рис. 5, кривая *III*) полосы поглощения расширены и смещены в сторону более длинных волн относительно полос динитрата (рис. 5, кривая *II*) и соответственно расположены у 1,48, 1,94 и 2,09 μ. Кроме того, в спектре поглощения гидратцеллюлозы появляется полоса 1,58 μ. Все это говорит о том, что в гидратцеллюлозе гидроксилы в основном включены в водородную связь.

Сопоставляя спектрограммы гидратцеллюлозных пленок (рис. 5, кривая *III*) и мерсеризованного волокна (рис. 2, кривая *IV*), мы видим, что они совпадают. Совпадение спектрограмм указывает на то, что в гидратцеллюлозе вариации расстояний между кислородами в связях O — H··O такие же, как и у мерсеризованного волокна.

Поглощение, наблюдаемое в гидратцеллюлозных пленках в области расположения частоты свободных гидроксилов (6950 $см^{-1}$, полоса 1,44 μ) позволяет предполагать, что и в гидратцеллюлозе имеется некоторое количество свободных гидроксилов.

Изучая спектр поглощения этилового спирта (рис. 5) и этилового спирта, растворенного в CCl_4, мы обнаружили большое сходство между полосами поглощения OH динитрата и этилового спирта, растворенного в CCl_4, а также между полосами поглощения OH гидратцеллюлозы и чистого спирта. Так, например, свободным гидроксилам спирта соответствуют полосы 1,41, 1,89 и 2,05 μ. Аналогичные полосы динитрата расположены у 1,44, 1,91 и 2,07 μ. Это открывает возможность более подробно классифицировать указанные полосы динитрата, характеризующие невозмущенные колебания O — H, на основе имеющихся теоретических [19] и экспериментальных данных о спиртах.

Мы уже отмечали, что полоса 1,44 μ характеризует первый обертон (2 ν) основной частоты ν; полоса 2,07 μ, повидимому, является результатом комбинации $\nu + \delta$, где деформационное колебание δ осуществляется за счет изменения угла γ в связи



Наши исследования ацетильных и деацетилированных пленок подтвердили результаты, полученные для нитроцеллюлозы и гидратцеллюлозы. Так, полосы поглощения OH ацетильных пленок, содержащих

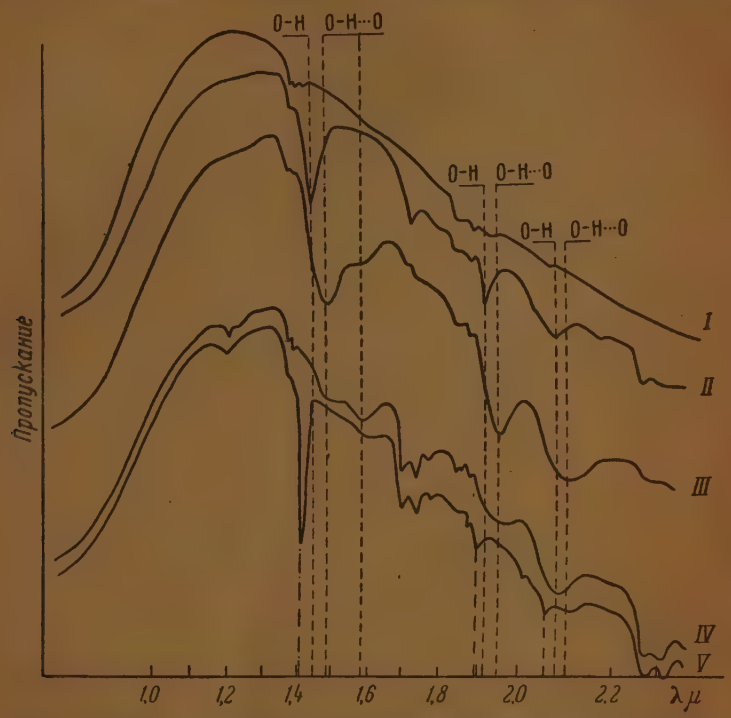


Рис. 5. Кривая *I* — спектральное распределение энергии источника света. Спектрограммы пленок динитрата (кривая *II*), денитрованных пленок (кривая *III*), этилового спирта при толщине слоя 0,7 мм (кривая *IV*) и этилового спирта, растворенного в CCl_4 при концентрации 1 : 20 по объему и толщине слоя 30 мм (кривая *V*)

связанной уксусной кислоты 55,6 и 44,6%, лежат соответственно у 1,44 и 1,45 μ. Кроме того, наблюдались полосы 1,92 и 1,58 μ. Полосы 1,44, 1,45 и 1,92 μ указывают на то, что в исследуемых ацетильных пленках гидроксилы в основном свободны. Некоторое различие в положениях этих полос и их расширение по сравнению с соответствующими полосами динитрата, а также появление слабой полосы 1,58 μ связано с тем, что в ацетильных пленках имеется некоторое количество гидроксилов, включенных в водородную связь. Возможно, что какое-то количество гидроксилов ацетилцеллюлозы вступает в водородную связь с карбонильным кислородом.

Спектрограммы деацетилированных пленок имели такие же полосы поглощения, как и гидратцеллюлозные пленки, полученные в результате денитрации (рис. 5, кривая *III*). Таким образом, и деацетилирование ведет к образованию водородной связи между молекулами полученной гидратцеллюлозы.

Следует отметить, что в ацетилцеллюлозе и этилцеллюлозе наблюдается значительно большее поглощение у 1,7 μ, чем в нитроцеллюлозе. Это позволяет считать, что полосы у 1,7 μ характеризуют колебания C — H-групп.

Изучение тонких пленок нитро-, этил- и ацетилцеллюлозы на спектрофотометре Бекмана в области 2—4 μ показало, что эти не целиком замещенные продукты имеют острые полосы поглощения 2,8 и 3,4 μ. Как известно, в этой области лежат характеристические частоты валентных колебаний групп O — H (3600 $см^{-1}$) и C — H (3000 $см^{-1}$).

Можно считать, что наблюдаемая острая полоса 2,8 μ (3585 $см^{-1}$) соответствует основной частоте валентных колебаний групп O — H, которые не возмущены водородной связью, а полоса 3,4 μ (2940 $см^{-1}$) — основной частоте валентных колебаний C — H.

Исследование гидратцеллюлозных пленок, полученных из ацетил- и нитроцеллюлозы, показало, что полоса поглощения CH не меняется и попрежнему расположена у 3,4 μ, в то время как полоса OH в этом случае значительно более широкая и смещена к 2,9 μ по сравнению с этой же полосой в эфирах целлюлозы. Расширение и смещение полосы в сторону более длинных волн к 2,9 μ указывают на образование водородной связи в целлюлозе.

Таким образом, исследуя основную частоту O — H, мы, как и при исследовании частот O — H в области 4000—10 000 $см^{-1}$ (1—2,5 μ), пришли к выводу, что в эфирах целлюлозы гидроксилы в основном не включены в водородную связь, в то время как в гидратцеллюлозе имеется большое количество гидроксилов, включенных в водородную связь.

Выводы

Получены спектры поглощения волокон целлюлозы, гидратцеллюлозы и эфиров целлюлозы, которые позволяют судить о состоянии гидроксильных групп в этих соединениях.

Спектроскопически доказано существование водородной связи в целлюлозе.

Показано, что в природных волокнах рами и хлопка гидроксилы практически все включены в водородную связь.

На основании изучения спектров поглощения мерсеризованного волокна и гидратцеллюлозы сделан вывод, что гидроксилы в основном также включены в водородную связь. В мерсеризованном волокне и гидратцеллюлозе увеличивается количество связей O — H···O, прочность которых не велика, по сравнению с количеством таких же связей в природном волокне.

Показано, что в не полностью замещенных эфирах целлюлозы (нитро-, ацетил- и этилцеллюлозе) гидроксилы в основном не включены в водородную связь. Полосы поглощения, характеризующие колебания свободных гидроксилов, лежат у 1,44, 1,91, 2,07 и 2,8 μ. Они хорошо проявляются при исследовании прозрачных пленок динитрата.

Введение объемистых групп в целлюлозу (реакция этерификации) приводит к разрыву водородной связи в ней; обратное замещение объемистых групп атомами водорода, которое имеет место при денитрации и деацетилировании, снова ведет к образованию водородных связей между молекулами полученной гидратцеллюлозы.

Все это позволяет считать, что междумолекулярное взаимодействие в целлюлозе осуществляется главным образом силами водородной связи.

Мы полагаем, что свойства целлюлозы и ее производных в значительной степени определяются наличием в них водородной связи.

Выражаем глубокую благодарность А. Н. Теренину и Н. И. Никитину, под непосредственным руководством которых проводилась настоящая работа, а также Н. Г. Ярославскому за помощь при освоении методики.

Технологический институт
им. В. М. Молотова
Ленинград

Поступила
3.X.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Каргин, Карпов и Пинскер, Acta Phys. URSS, 7, 647, 1937.
2. Каргин и Михайлов, Acta Phys. URSS, 11, 343, 1939.
3. Киргин и Лейпунская, Журн. физ. хим., **14**, 312, 1940.
4. Каргин и Михайлов, Журн. физ. хим., **14**, 195, 1940.
5. Михайлов, Каргин и Бухман, Журн. физ. хим., **14**, 205, 1940.
6. Huggins, J. Org. Chem., **1**, 407, 1938.
7. Mark, Chem. Rev., **26**, 169, 1940.
8. Peirce, Trans. Farad. Soc., **42**, 545—60, 1946.
9. Роговин, Новое в химии целлюлозы, Москва, 1945.
0. Н. И. Никитин, Плеханова и Руднева, Журн. прикл. хим., **20** 1185, 1947.
1. Wells, J. Appl. Phys., **11**, 137, 1940.
2. Ellis a. Bath, J. Am. Chem. Soc., **62**, 2859, 1940.
3. Rowen, Hunt a. Plyler, J. Res. Nat. Bur. Stand., **39**, 1947.
4. Теренин и Ярославский, Изв. АН, сер. физ., **9**, № 3, 203, 1945.
5. Ландсберг и Ухолин, ДАН, **16**, 391, 1937.
6. Ухолин, ДАН, **16**, 395, 1937.
7. Ландсберг и Барышанская, Изв. АН, сер. физ., **10**, 518, 1946.
8. Ellis a. Bath, J. Chem. Phys. **6**, 221, 1938.
9. Степанов, Журн. физ. хим., **19**, 497, 1945.

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ РАСТВОРОВ НИТРО-ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В. Н. Никитин

В настоящей работе изучался спектроскопическим методом процесс растворения прозрачных пленок динитрата в спирто-эфирной смеси, ацетоне и диоксане.

В первом сообщении* нами было показано, что процесс нитрации целлюлозы связан с освобождением ее гидроксилов из водородной связи.

Можно было предполагать, что процесс растворения нитроцеллюлозы в полярных растворителях связан с образованием водородной связи между свободными гидроксилами динитрата и полярными группами растворителя. Такое междумолекулярное взаимодействие должно проявляться в изменении частоты колебания гидроксильных групп нитроцеллюлозы.

Для выяснения процесса растворения динитрата применялся метод дифференциальных спектров поглощения в инфракрасной области. Этот метод позволяет наблюдать полосы поглощения исследуемых объектов в виде «пиков» над нулевой линией. Основное преимущество метода состоит в возможности непосредственно вести наблюдения за поведением полос поглощения одной из компонент смеси, исключая спектр поглощения другой [1, 2, 3].

Работа велась на регистрирующем монохроматоре большой дисперсии, позволяющем производить исследования в области 1,0—1,9 μ.

Растворение динитрата в спирто-эфирной смеси

Наблюдения велись за полосой поглощения OH 1,435 μ, которая характеризует свободные гидроксилы динитрата.

Работа проводилась в следующем порядке. На пути двух световых пучков помещалось по кювете толщиной 1,4 мм, наполненной спирто-эфирной смесью (1 : 3 по объему). Затем в одном из пучков помещалась еще одна кювета, наполненная CCl_4, в которую погружались две пластинки исследуемого динитрата общей толщиной 0,6 мм. Записанная таким образом полоса поглощения OH динитрата 1,435 μ представлена на рис. 1 кривой *I*.

Заметим, что применение CCl_4, не обладающего селективным поглощением в исследуемой области, уменьшало рассеяние света.

Второй опыт заключался в следующем. В кювету толщиной 2 мм, наполненную растворителем, помещались эти две пластинки (имеющие размеры кюветы); при этом толщина слоя спирто-эфирной смеси уменьшалась до 1,4 мм. Для исключения поглощения растворителя на пути второго светового пучка ставилась кювета со спирто-эфирной смесью, имеющая толщину 1,4 мм. Спектрограмма, снятая сразу после погружения пластин в растворитель, имела вид, аналогичный спектрограмме, представленной на рис. 1, кривой *I*. По истечении одного часа снова была снята спектрограмма, которая представлена на рис. 1 кривой *II*. При сравнении кривых

* См. этот журнал, стр. 775.

II и *I* (рис. 1) заметно уменьшение интенсивности поглощения полосы ОН и расширение ее в длинноволновую область по сравнению с полосой поглощения, полученной в первом случае (кривая *I*). Спектрограмма, снятая по истечении 5 час. растворения динитрата в спирто-эфирной смеси, представлена кривой *III* рис. 1. Как видно, наблюдается дальнейшее уменьшение интенсивности поглощения полосы ОН и расширение ее в длинноволновую область. Процесс растворения исследовался и далее (до 48 час.). Наблюдаемые при этом спектрограммы совпадали с полученной ранее (рис. 1, кривая *III*).

Расширение полосы поглощения ОН динитрата в процессе растворения и уменьшение интенсивности полосы указывает, что при этом происходит образование водородной связи между свободными гидроксилами динитрата и полярными группами растворителя. Наиболее вероятно, что гидроксилы этилового спирта, являясь полярными группами растворителя, участвуют в образовании такой связи.

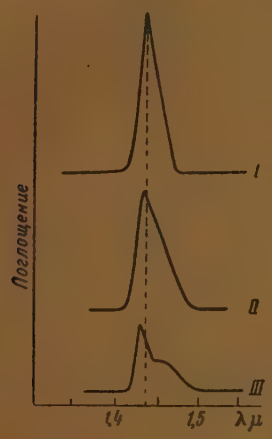


Рис. 1. Спектрограммы динитрата (кривая *I*), динитрата после растворения его в спирто-эфирной смеси по истечении одного часа (кривая *II*) и пяти часов (кривая *III*)

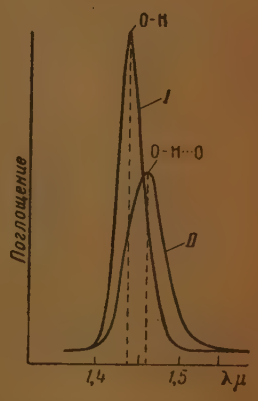


Рис. 2. Спектрограммы динитрата (кривая *I*) и динитрата после растворения его в ацетоне по истечении пяти часов (кривая *II*)

Присутствие в спектре растворенного динитрата полосы поглощения 1,425 μ, соответствующей невозмущенным ОН-группам (кривая *III* рис. 1), указывает на то, что в процессе растворения не все гидроксилы нитроцеллюлозы включились в водородную связь. Можно полагать, что присутствие в растворе некоторого количества свободных гидроксилов динитрата связано с его большой концентрацией и не оптимальным соотношением компонент растворителя. Толщины кювет, соотношение компонент растворителя и толщина исследуемых пластин были выбраны так, чтобы обеспечить достаточную чувствительность прибора при съемке спектрограмм. Сравнивая интенсивность полосы поглощения ОН растворенного динитрата с соответствующими полосами поглощения пластин динитрата, имеющих разную толщину, мы примерно могли оценить количество гидроксильных групп растворенного динитрата, которые включились в водородную связь в процессе его растворения. Такая приблизительная оценка показала, что в результате растворения пластин динитрата толщиной 0,6 мм около половины гидроксилов его вступает в водородную связь с растворителем.

Растворение динитрата в ацетоне

Метод получения спектрограмм был аналогичен описанному выше. Кривая *I* рис. 2 получена от пленок динитрата общей толщиной в 0,80 м, которые для уменьшения рассеяния света помещались в кювету с CCl_4. Рядом с этой кюветой ставилась другая толщиной 1,2 мм, наполненная чистым безводным ацетоном. На пути второго компенсирующего светового пучка была также помещена кювета с ацетоном толщиной 1,2 мм.

Кривая *II* рис. 2 получена от этих же пленок динитрата, которые 5 час. растворялись в кювете толщиной 2 мм, наполненной ацетоном. В компенсирующий пучок света ставилась кювета с ацетоном толщиной 1,2 мм.

Как видно из кривой *II* рис. 2, полоса поглощения, характеризующая колебания O — H динитрата, растворенного в ацетоне, смещена к 1,46 μ и расширена в сторону больших длин волн относительно нерастворенного динитрата (кривая *I* рис. 2).

Кроме того, одновременно имеет место уменьшение интенсивности этой полосы. Все это указывает на то, что растворение динитрата в ацетоне связано с образованием водородной связи между свободными гидроксилами динитрата и карбонильными кислородами ацетона. Эту связь можно изобразить так

$$C_6H_7O_4(NO_2)_2O{-}H\cdots O{=}C(CH_3)_2.$$

Способность карбонильного кислорода ацетона вступать в водородную связь была отмечена Беджером и Бауэром [4] для случая взаимодействия метилового спирта и ацетона, которые были растворены в четыреххлористом углероде.

Сравнивая спектрограмму, полученную от динитрата растворенного в спирто-эфирной смеси (рис. 1, кривая *III*), со спектрограммой динитрата, растворенного в ацетоне (рис. 2, кривая *II*), мы не замечаем в последнем случае острой полосы 1,425 μ, характеризующей свободные гидроксилы. Это указывает на то, что количество гидроксильных групп динитрата, включенных в водородную связь, в результате его растворения в ацетоне больше, чем при растворении динитрата в спирто-эфирной смеси. Возможно это объясняется тем, что молекулы ацетона не связаны между собой силами водородной связи и поэтому его карбонильные группы легко могут вступать в такую связь со свободными гидроксилами динитрата *.

Процесс растворения динитрата в диоксане, как показали наши исследования, также протекает с образованием водородной связи между свободными гидроксилами динитрата и молекулами растворителя. Это можно изобразить следующей схемой:

$$C_6H_7O_4(NO_2)_2O{-}H\cdots O\begin{matrix}\diagup CH_2{-}CH_2 \\ \\ \diagdown CH_2{-}CH_2\end{matrix}\!\!>O.$$

* Можно было полагать, что растворение спирта в эфире связано с появлением в растворе молекул спирта, гидроксилы которых не связаны водородной связью. Подобное явление хорошо спектроскопически наблюдается при растворении спирта в неполярных растворителях (CCl_4 и CS_2). Мы исследовали процесс растворения спирта в диэтиловом эфире дифференциальным методом при различных концентрациях спирта в эфире (1 : 14 и 1 : 20—по объему). Однако в отличие от раствора спирта в CCl_4 при тех же концентрациях и условиях опыта мы не наблюдали в спирто-эфирном растворе свободных гидроксилов спирта.

Отметим, что при рассмотрении процесса растворения динитрата следует также принимать во внимание не только взаимодействие полярных групп посредством сил водородной связи, но и взаимодействие остальных групп динитрата и растворителя (ван-дер-ваальсово взаимодействие). Однако мы могли наблюдать только наиболее сильное междумолекулярное взаимодействие, обусловленное силами водородной связи.

Полученные результаты позволяют судить не только о процессе растворения динитрата, но и дают возможность сделать некоторые выводы о том, находится ли нитроцеллюлоза в растворе в виде мицелл или в виде отдельных молекул. Этот вопрос по-разному трактуется различными исследователями [5, 6, 7]. Наши данные показывают, что в процессе растворения молекулы динитрата даже в концентрированных растворах окружены в той или иной степени полярными молекулами растворителя, образующими со свободными гидроксилами динитрата водородную связь.

Технологический институт
им. В. М. Молотова
Ленинград

Поступила
9.X.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Теренин и Ярославский, Acta Phys. Chem. URSS, **17**, 240, 1942.
2. Теренин и Ярославский, Изв. АН СССР, сер. физ., **9**, 208, 1945.
3. Ярославский, Журн. физ. хим., **22**, 265, 1948.
4. Badger a. Bauer, J. Chem. Phys., **5**, 839, 1937.
5. Каргин, Папков, Роговин, Журн. физ. хим., **13**, 206, 1939.
6. Шорыгин, Химия целлюлозы, Госхимиздат, 73, 1939.
7. Staudinger, Daumiller, Ber., **12**, 2508, 1937; Staudinger, Ber., **12**, 2514, 1937.

ПОЛУЧЕНИЕ АТОМНОГО КИСЛОРОДА В РАЗРЯДЕ В ПАРАХ ВОДЫ И НЕКОТОРЫЕ ЕГО РЕАКЦИИ

Л. И. Авраменко

В предыдущей работе автора [1] при изучении реакции окиси углерода с гидроксилом, получаемым с помощью электроразряда в парах воды, были обнаружены большие выхода углекислоты и отмечено уменьшение этих выходов с ростом температуры. Для объяснения обоих этих фактов было высказано предположение о возможном образовании, и притом в больших количествах, атомов кислорода. До сих пор господствовала общепринятая точка зрения, что вода в разряде диссоциирует главным образом на атомы водорода и молекулы гидроксила. Основанием для этой точки зрения служат опыты Бонгоффера и Пирсона [2] по изучению спектров испускания разряда в парах воды. Бонгоффер и Пирсон находили в спектре бальмеровскую серию водорода и полосы OH. Спектр атомного кислорода получался только очень слабой интенсивности. Родешуб и Вааль [3] специально искали атомный кислород в разряде в парах воды и пришли к отрицательному результату. Наконец, совсем недавно Родебуш [4] с сотрудниками опубликовали опыты, которые трактуются ими как 100% диссоциация воды на H и OH с последующей рекомбинацией гидроксила до перекиси водорода.

Заключение указанных выше авторов о пренебрежимо малых концентрациях атомного кислорода в условиях опытов авторов основано на очень слабом излучении света атомами кислорода. Это заключение кажется мало убедительным, так как отсутствие излучения атомного кислорода можно объяснить наличием метастабильных возбужденных уровней. Задачей настоящей работы была тщательная проверка предположения автора о наличии атомов кислорода в разряде в парах воды и оценка их концентрации.

Добавка NO. В последнее время стали известны новые методы [5, 6, 7] идентификации атомного кислорода. Эти методы основаны на наблюдении люминесценции реакции присоединения атомного кислорода к окиси азота. Хорошо известно, что наличие атомного кислорода может быть с несомненностью установлено, если имеет место желто-зеленое свечение, характерное для реакции

$$NO+O=NO_2+h\nu.$$

Мне удалось наблюдать это желто-зеленое свечение в реакционной трубке D, куда поступали газы, откачиваемые из разряда в парах воды и куда одновременно примешивалась через капилляр F окись азота (рис. 1).

Реакция с ацетиленом. Из опытов Хартека и Копша [8] известно о сравнительно сильном свечении реакции атомного кислорода с ацетиленом. Если впускать ацетилен (вместо NO) в реакционный сосуд D при струе из разряда в парах воды, то наблюдается синевато-голубое пламя длиной 1,5—2 см. Эти опыты, повидимому, также могут служить еще одним подтверждением наличия атомов кислорода в разряде в парах воды.

Реакция с активированным кислородом. То же самое дали опыты с активированным кислородом. Вместо воды, через разрядную трубку A при той же скорости струи, температуре, давлении и плотности разрядного тока, что и в случае с водой, прогонялся кислород. Полученный

лектролизом кислород предварительно пропускался через платинированный асбест при 350° С и сушился в ловушке, охлаждаемой идким кислородом. В реакционном сосуде D наблюдалось известное ослесвечение кислорода. Примешивание CO в струю таким образом тивированного кислорода приводит к образованию CO_2. Существенно метить, что скорость образования CO_2 и процент превращения CO CO_2 в опытах с кислородом оказываются по величине почти теми же, о и в опытах с водой. Кроме того, оказалось, что с повышением температуры процент превращения падает так же, как и в опытах с водой. Напри-р, при температуре около 100° С процент превращения в обоих случаях ставлял около 24, в то время как при температуре в 250° С этот процент дает до 5—6. Эти опыты также убедительно показывают, что в разряде парах воды образуется атомный кислород, который вступает в реакцию окисью углерода и дает большие выходы CO_2. Это, конечно, не исключает наличия одновременно идущей реакции гидроксила с CO.

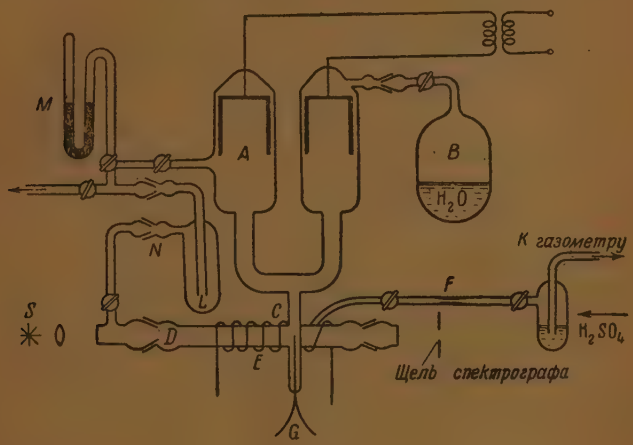


Рис. 1

Следует здесь же отметить явление резкого тушения кислородного слесвечения добавками воды. Достаточно в струю кислорода в разряде бавить воду в количестве около 10%, как послесвечение кислорода олностью исчезает. Объяснение этому следует искать в том, что молеула воды является хорошим акцептором энергии при столкновениях.

Однако обнаружение атомов кислорода не является еще фактом, на новании которого можно было бы однозначно утверждать, что большой роцент превращения окиси углерода в углекислоту при примешивании O в газы, откачиваемые из разряда в парах воды, обусловлен только личием атомного кислорода. То же самое можно сказать относительно еньшения выхода CO_2 с ростом температуры. Указанные только о факты можно толковать и по-иному, допуская наличие других зможных (в условиях опытов) реакций таких, например, как

$$CO + H_2O_2 = CO_2 + H_2O,$$
$$CO + O_3 = CO_2 + O_2,$$

также реакцией превращения CO_2 в CO при взаимодействии с газами, качиваемыми из разряда.

Действие перекиси водорода. В результате рекомбинации дроксила, полученного при разряде в парах воды, образуется пере-

кись водорода. Последняя всегда обнаруживается в ловушке, охлаждаемой жидким воздухом. Количество образующейся перекиси зависит от условий опыта (температуры, давления и расстояния ловушки от зоны разряда). Например, Родебуш с сотрудниками [4] получали 60%-ный выход перекиси водорода (в расчете на весь конденсат), помещая ловушку вблизи разряда.

В условиях наших опытов в ловушке L (50 см от зоны разряда) получается перекись водорода, процентное содержание которой резко уменьшается с ростом давления. В табл. 1 приведены в качестве примера результаты нескольких измерений, в которых одновременно определяется степень разложения воды на неконденсируемые в жидком воздухе продукты.

Таблица 1

P мм	0,8	1,1	2	2,2	2,8	3,8
H_2O_2 в %	0,021	0,020	0,007	0,006	0,004	0,005
α	32	30	10,5	9,5	6,8	6,2

Степень разложения воды α выражена в процентах. Она определялась путем взвешивания воды, ушедшей из колбы B и вымороженной в ловушке L. Опыты велись при постоянной плотности разрядного тока равной 64 mA/см^2.

Перекись водорода определялась титрованием $KMnO_4$ по Тредвеллу.

При наличии перекиси можно было предполагать реакцию

$$H_2O_2 + CO = CO_2 + H_2O.$$

С целью проверки этого предположения через разрядную трубку, но без разряда, прогонялась струя 30%-ной перекиси водорода при тех же условиях (давление, температура и скорость струи), что и с водой. Примешивание в такую струю окиси углерода показывает отсутствие следов какой-либо реакции.

Добавка CO_2. Поскольку уменьшение выхода CO_2 с ростом температуры можно было толковать наличием реакции CO_2 с газами, поступающими из разряда в парах воды (OH, O и H), необходимо было провести опыты, подтверждающие или опровергающие это. С этой целью в реакционный сосуд D (рис. 1) через капилляр F в струю из разряда в парах воды примешивался углекислый газ, примерно в таких же количествах, как и CO в предыдущих опытах. Количество CO_2, пропущенного через сосуд D, оказывалось в точности равным количеству вымороженного в ловушке L. Следовательно, в области температур 100—350° C реакцию превращения CO_2 в CO из рассмотрения следует исключить.

Реакция CO с озоном. Кондратьев [9] с сотрудниками наблюдали реакцию CO с озоном при 150—350° C. Можно было думать, что в разряде образуется озон, и тогда не исключена возможность реакции

$$O_3 + CO = CO_2 + O_2.$$

Поиски озона в ловушке L, где озон обязан был конденсироваться в каких-либо количествах, привели к отрицательному результату. Во всяком случае можно утверждать, что парциальное давление озона в струе меньше 0,006 мм рт. ст., так как в противном случае озон сконденсировался бы жидким воздухом, ибо упругость пара озона при температуре жидкого воздуха (81° K) составляет 0,006 мм рт. ст.

Была также предпринята попытка обнаружения озона в условиях наших опытов спектроскопическим путем. С этой целью сосуд D при

аличии струи из разряда в парах воды просвечивался пучком света одородной лампы, дающей сплошной спектр излучения в ультрафиолете. качестве спектрального аппарата служил кварцевый спектрограф ильгер Е-3. Интенсивности излучения измерялись с помощью микро-отометра Молля. Опыты показали полное отсутствие какого-либо погло-ения в области 2200—3100 Å. Согласно измерениям Фабри и Буиссона 0] молекулярный коэффициент поглощения озона μ равен $4{,}5\cdot10^{-18}$. а основании наших измерений можно утверждать, что при длине погло-енного слоя $l = 50$ см величина $\ln\frac{I_0}{I} < 0{,}01$. Следовательно, концен-рация озона $n_{O_3} = \frac{\ln\frac{I_0}{I}}{\mu e} < 5\cdot10^{13}$ или $n_{O_3} < 0{,}0015$ мм рт. ст.

акие малые концентрации озона не могут объяснить больших выходов O_2, получающихся на опыте, даже в том случае, если бы каждая моле-ула озона давала одну молекулу CO_2. Максимально возможный выход O_2 в этом случае был бы равен произведению концентрации озона n_{O_3}, инейной скорости струи w и площади поперечного сечения сосуда s, т. е.

$$\left[\frac{d(CO_2)}{dt}\right]_{max} = n_{O_3} w\cdot s.$$

одставив численные значения величин в эту формулу, получим:

$$\left[\frac{d(CO_2)}{dt}\right]_{max} = 5\cdot10^{13}\cdot500\cdot1{,}76 = 4{,}5\cdot10^{16}.$$

стинные же выходы CO_2 в наших опытах составляют величину порядка $\cdot10^{17}$, т. е. в десять раз большую. Это нам кажется достаточным осно-анием, чтобы в условиях наших опытов реакцию окиси углерода с озо-ом не принимать во внимание. Теперь мы можем утверждать, что боль-ие выхода CO_2 при смешении CO с газами, откачиваемыми из зоны раз-яда в парах воды, обусловлены только реакцией CO и O.

Оценка концентрации атомов кислорода. Проведенные ыты позволяют произвести оценку концентрации атомов кислорода ледующим образом.

Верхний предел концентрации получается из процента разложения оды на неконденсирующиеся продукты (табл. 1) на том основании, что аждая разложившаяся молекула воды может дать не больше одного атома ислорода. Измерение количества разложившейся воды показывает, что струе при давлениях от 1 до 4 мм рт. ст. разлагается около 0,2 мм рт. ст.; ледовательно, верхним пределом концентрации атомного кислорода вляется 0,2 мм рт. ст. Нижний предел можно определить из числа моле-ул CO_2, образующихся за единицу времени, так как приток числа атомов ислорода в реакционную зону не может быть меньше количества моле-ул CO_2, образовавшихся в этой зоне за то же время. За 1 сек. образуется коло $7\cdot10^{17}$ молекул CO_2; следовательно, при скорости струи в 500 см/сек площади поперечного сечения сосуда в 1,76 см^2 минимальная конце-рация атомного кислорода составит около $7\cdot10^{14}$ атомов в см^3 или при-ерно 0,02 мм рт. ст. На этом основании мы можем принять (в качестве реднего значения величины) концентрацию атомного кислорода у сопла риближенно равной $2{,}2\cdot10^{15}$ атомов/см^3.

Роль поверхности. Вышеописанные опыты объяснили большие ыходы CO_2, но они не могут ответить на вопрос, почему скорость реакции выход CO_2 падают с ростом температуры. Ответом на этот вопрос могло ыть предположение о наличии объемной тримолекулярной реакции CO + + O + M с одновременной рекомбинацией атомного кислорода на поверх-ости сосуда. Проверкой этого предположения могли быть опыты по

влиянию поверхности на выход CO_2, так как увеличение отношения по верхности сосуда к объему должно привести к уменьшению выхода CO_2

С этой целью сосуд D был упакован осколками битого молибденового стекла.

Все остальные условия опытов (разряд в парах воды, примеси CO давления и плотность разрядного тока) сохранялись теми же, что и в не упакованном сосуде. Результаты опытов помещены в табл. 2.

Таблица 2

P_{CO_2}	75 мм	43	38	28	10	—	5
T°K	360	400	408	455	500	520	585
P_{CO_2}	200	—	186	134	—	110	—

В верхней строке табл. 2 помещены давления углекислоты, накопи шейся за 30 мин. в ловушке L и испаренной затем в объем 190 см³; в сред ней строке — температура в абсолютных градусах; в нижней строке — давления углекислоты после реакции в неупакованном сосуде. Из сра нения выхода CO_2 в сосуде, упакованном осколками, с выходом в сосуд без осколков явствует тормозящее действие поверхности на реакци образования CO_2. Следовательно, образование CO_2 есть результат взаимо действия атомов кислорода с CO в объеме. Тормозящее действие поверх ности, повидимому, объясняется рекомбинацией на стенке атомов кисло рода. Уменьшение выхода CO_2 с ростом температуры обусловлено, пови димому, более высоким температурным коэффициентом рекомбинаци атомов кислорода на стенке по сравнению с температурным коэффицие том объемной реакции O с CO.

Обсуждение результатов

Рассмотрим процессы, идущие в элементе объема реакционной трубки D В любой элемент объема поступает атомный кислород, вносимый струей Скорость поступления атомного кислорода можно представить выражение

$$(O)\cdot s\cdot w,$$

где (O) — концентрация кислорода, s — площадь поперечного сечени сосуда D, w — линейная скорость струи.

Атомный кислород (в рассматриваемом объеме) расходуется частич на объемную реакцию с CO, частично на рекомбинацию в объеме и частич на рекомбинацию на стенке. Оставшаяся часть выносится струей дальш Допустим, что мы имеем дело с объемной тримолекулярной реакцие скорость которой для элемента объема sdx будет:

$$sK_2(M)(O)(CO)\,dx,$$

где K_2 — константа скорости объемной тримолекулярной реакции, (M) концентрация третьей частицы (воды), (CO) — концентрация окиси угл рода.

Скорость объемной рекомбинации будет:

$$sK_3(M)(O)^2\,dx,$$

где K_3 — константа рекомбинации в объеме. Скорость рекомбинац на стенке запишем в виде:

$$K_0(O)\,\sigma\,dx,$$

где K_0 — константа рекомбинации на стенке, σ — периметр реакционн трубки D.

Скорость выноса струей будет:

$$\left[(\mathrm{O}) + \frac{d(\mathrm{O})}{dx}\,dx\right] s \cdot w,$$

где $\frac{d(\mathrm{O})}{dx}\,dx$ — полное изменение концентрации. Знак + следует писать потому, что $\frac{d(\mathrm{O})}{dx}\,dx$ — величина отрицательная.

Таким образом, для стационарных условий струи можно написать уравнение:

$$(\mathrm{O})\,sw = K_2(M)(\mathrm{O})(\mathrm{CO})\,sdx + K_3(\mathrm{O})^2(M)\,sdx + K_0(\mathrm{O})\,\sigma dx + \\ + \left[(\mathrm{O}) + \frac{d(\mathrm{O})}{dx}\,dx\right] s \cdot w \qquad \text{(I)}$$

Из равенства (I) получим:

$$-\frac{d(\mathrm{O})}{dx}\,w = K_2(M)(\mathrm{O})(\mathrm{CO}) + K_3(\mathrm{O})^2(M) + \frac{K_0\,\sigma(\mathrm{O})}{s}, \qquad \text{(II)}$$

или

$$-\frac{d(\mathrm{O})}{K_3(M)(\mathrm{O})^2 + \left[K_2(M)(\mathrm{CO}) + K_0\frac{\sigma}{s}\right](\mathrm{O})} = \frac{dx}{w}. \qquad \text{(III)}$$

Заметим, что отношение $\frac{\sigma}{s}$ равно отношению поверхности к объему. Обозначим это отношение буквой β. В случае неупакованного сосуда

$$\beta = \frac{2\pi r}{\pi r^2} = \frac{2}{0{,}75} = 2{,}63 \text{ см}^{-1}.$$

Для упакованного сосуда в наших условиях $\beta = 20$ см$^{-1}$. В результате интегрирования обеих частей равенства (III) получим выражение для концентрации атомного кислорода как функции расстояния x:

$$(\mathrm{O}) = \frac{[K_0\beta + K_2(M)(\mathrm{CO})](\mathrm{O}_0)\,e^{-\frac{[K_0\beta + K_2(M)(\mathrm{CO})]}{w}x}}{K_0\beta + K_2(M)(\mathrm{CO}) + K_3(M)(\mathrm{O}_0) - K_3(M)(\mathrm{O}_0)\,e^{-\frac{[K_0\beta + K_2(M)(\mathrm{CO})]}{w}x}}, \qquad \text{(IV)}$$

где (O_0) — начальная концентрация кислорода при $x = 0$. Запишем скорость реакции образования $\mathrm{CO_2}$ в виде:

$$\frac{d(\mathrm{CO_2})}{dt} = sK_2(M)(\mathrm{CO})(\mathrm{O})\,dx. \qquad \text{(V)}$$

Интегрирование уравнения (V) по всей зоне реакции дает нам количество молекул $\mathrm{CO_2}$, образующееся во всем сосуде за единицу времени. Это количество измеряется на опыте и может быть представлено как $AP_{\mathrm{CO_2}}$, где $P_{\mathrm{CO_2}}$ — давление $\mathrm{CO_2}$ в мм рт. ст., измеряемое в ловушке L, A — число молекул $\mathrm{CO_2}$, содержащихся в объеме 190 см^3 при давлении в 1 мм рт. ст. и температуре 20° С, деленное на время реакции, т. е.

$$A = \frac{2{,}7\cdot 10^{19}\cdot 190\cdot 273}{760\cdot 293\cdot 1800} = 3{,}5\cdot 10^{15}.$$

Таким путем:

$$AP_{\mathrm{CO_2}} = sK_2(\overline{\mathrm{CO}})(M)\int_0^\infty (\mathrm{O})\,dx.$$

Интеграл выражения (IV) берется с помощью подстановки

$$e^{-\frac{[K_0\beta + K_2(M)(\mathrm{CO})]}{w}x} = Y.$$

В результате получается:

$$AP_{CO_2} = \frac{sK_2(M)(\overline{CO})(O_0)w}{K_3(M)(O_0)} \ln\left[1 + \frac{K_3(M)(O_0)}{K_0\beta + K_2(M)(\overline{CO})}\right]. \qquad \text{(VI)}$$

Если β велико (что имеет место в упакованном сосуде), то может осуществиться условие, когда процесс рекомбинации кислорода на стенке играет доминирующую роль по сравнению с объемными процессами, т. е. когда

$$K_3(M)(O_0) < K_0\beta > K_2(M)(\overline{CO}).$$

Тогда $\ln\left[1 + \frac{K_3(M)(O_0)}{K_0\beta + K_2(M)(\overline{CO})}\right]$ можно разложить в ряд, и формула (VI) примет вид:

$$AP_{CO_2} = \frac{sK_2(M)(\overline{CO})w(O_0)}{K_0\beta}. \qquad \text{(VIa)}$$

Из формулы (VIa) видно, что скорость реакции в упакованном сосуде должна падать с ростом температуры, так как числитель правой части равенства от температуры не зависит, а константа рекомбинации на поверхности K_0 имеет экспоненциальный рост с температурой. Из табл. 2 (первая строка) видно, что на опыте осуществляется именно такая зависимость, т. е.

$$P_{CO_2} = Be^{\frac{E}{RT}}. \qquad \text{(VII)}$$

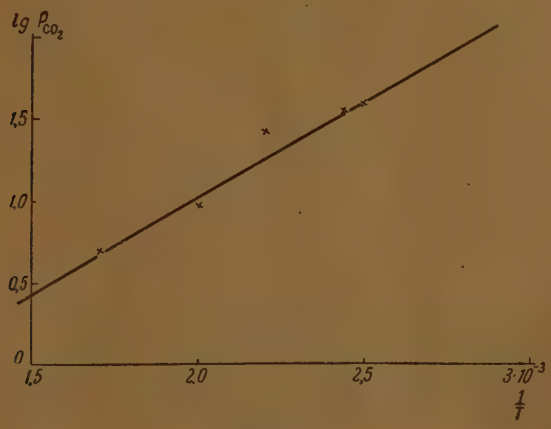


Рис. 2

Построив график (рис. 2) зависимости lg P_{CO_2} как функции $^1/T$, мы из наклона прямой получим

$$E = 5000 \pm 500 \text{ кал/моль},$$

а подставляя численные значения P_{CO_2} и T в формулу (VII), получим значение величины $B = 0{,}07$.

Таким путем на основе формул (VIa) и (VII) мы получим выражение для константы рекомбинации атомного кислорода на поверхности молибденового стекла:

$$K_0 = \frac{sK_2(M)(\mathrm{CO})\varphi(\mathrm{O}_0)e^{-\frac{5000}{RT}}}{A\cdot\beta\cdot 0{,}07}. \qquad \text{(VIII)}$$

Все величины (кроме константы K_2), стоящие в правой части равенства (VIII), определяются из опыта; следовательно, константа рекомбинации K_0 может быть определена с той степенью точности, с какой может быть вычислена константа K_2. Для расчета константы тройных столкновений K_2 мы воспользуемся формулой Штейнера [11]

$$K_2 = \frac{8\pi d_1^2 d_2^2 RT\tau}{\sqrt{\mu_1\mu_2}} \text{ сек}^{-1}\ \text{см}^6, \qquad \text{(IX)}$$

где d_1 и d_2 — эффективные диаметры, принимаемые равными $3\cdot 10^{-8}$ см, μ_1 и μ_2— приведенные массы сталкивающихся частиц, τ — средняя продолжительность жизни квазимолекулы, стабилизирующейся ударом третьей частицы. Кимбалл [12] для пары O + CO дает значение величины $\tau = 6{,}210^{-13}$ сек. Таким образом, константа K_2 приводится к виду

$$K_2 = 1{,}35\cdot 10^{-34}T \text{ сек}^{-1}\ \text{см}^6. \qquad \text{(IXa)}$$

Подставляя численные значения величины в формулу (VIII), мы получим общее приближенное выражение для константы рекомбинации кислорода на стенке:

$$K_0 = 1{,}5\cdot 10^3 e^{-\frac{5000}{RT}} \text{ см сек}^{-1}. \qquad \text{(X)}$$

Эта константа применима в кинетической области, а также в тех случаях, когда доставку активных центров к стенкам обеспечивает сильная струя, хотя область и не кинетическая.

Более поздние и проведенные в нашей лаборатории другим методом измерения Воеводского и Лавровской дали очень близкое значение величины K_0.

Теперь вернемся к формуле (VI) и рассмотрим случай для неупакованного сосуда. В этом случае величина $\beta = 2{,}63$ см$^{-1}$ вместо $\beta = 20$ см$^{-1}$ для упакованного, а следовательно, условие $K_0\beta > K_2(M)(\mathrm{CO})$ может не осуществляться (особенно при низких температурах), и тогда мы получим падение скорости реакции с ростом T не по экспоненциальному закону, как это имело место в упакованном сосуде, а по какому-то другому, где температурная зависимость менее резко выражена. На опыте действительно получается падение величины AP_{CO_2} с ростом T (см. табл. 2), но очень незначительное. Все это свидетельствует о правильности предположения тримолекулярной реакции атомного кислорода с окисью углерода в условиях наших опытов. Если предположить, что эта реакция идет по бимолекулярному закону, то она должна итти с некоторой энергией активации, а тогда температурный ход реакции был бы положительным, чего на опыте не наблюдается. Отсутствие положительного температурного хода можно было бы объяснить только очень маловероятным допущением, что объемная рекомбинация

$$\mathrm{O} + \mathrm{O} + M = \mathrm{O}_2 + M$$

идет с энергией активации.

После подстановки численного значения всех постоянных величин, входящих в формулу (VI) ($s = 1{,}76$ см^2, $K_2 = 1{,}35\cdot 10^{-34}\ T$, $(\mathrm{O}_0) = 2{,}2\cdot 10^{15}$, $\beta = 2{,}63$ см$^{-1}$),

$$P_{\mathrm{CO}_2} = \frac{1{,}5\cdot 10^{-34}(\mathrm{CO})\varphi}{C}\ln\left[1 + \frac{2{,}2\cdot 10^{34}\cdot C}{4\cdot 10^3 e^{-\frac{5000}{RT}} + 1{,}35\cdot 10^{-15}P(\mathrm{CO})}\right], \qquad \text{(XI)}$$

где постоянная величина $C = \frac{K_2}{T}$.

В уравнении (XI) по существу имеется только одно неизвестное C, которое может быть вычислено, если известны величины P_{CO_2}, P, (CO), w и T. А так как все эти величины измеряются в условиях наших опытов, то величина C вычисляется, а следовательно, вычисляется и величина K_3. Конечно, величина K_3 будет иметь приближенное значение, но поскольку относительно нее в литературе нет надежных данных, то и такое приближенное значение имеет смысл.

Так, например, при $T = 360°$ K, $P = 1{,}8$ мм рт. ст., $(CO) = 2{,}14 \cdot 10^{15}$, $w = 340$ и $P_{CO_2} = 200$ мм рт. ст. $C = 2{,}5 \cdot 10^{-35}$. То же получается и при других крайних условиях опыта, т. е. при $T = 520°$ K, $P = 3{,}7$, $(CO) = 1{,}3 \cdot 10^{35}$, $w = 575$ и $P_{CO_2} = 110$. (Все перечисленные здесь цифровые данные взяты из таблицы предыдущей работы (1) и табл. 2 настоящей.)

В результате получается численное значение константы тройных столкновений $O + O + M = O_2 + M$

$$K_3 = 2{,}5 \cdot 10^{-35} T \text{ сек}^{-1} \text{ см}^6. \qquad \text{(XII)}$$

Сопоставляя значение этой величины с выражением (IX) для тройных столкновений, мы получим, что τ — средняя продолжительность жизни сталкивающейся пары $O + O$ (до стабилизации ее ударом третьей частицы) — равна примерно $1 \cdot 10^{-13}$ сек., т. е. примерно в 6 раз меньше, чем при столкновении пары $O + CO$.

Поскольку теперь нам известны константы рекомбинаций атомного кислорода на стенке и в объеме и константа скорости объемной реакции с окисью углерода, мы можем сделать заключение о соотношении скоростей этих процессов в условиях наших опытов. Одним из таких заключений является то, что скорость рекомбинации атомов кислорода на стенке преобладает над скоростями объемных процессов (рекомбинации и реакции с CO) и это преобладание тем больше, чем выше температура.

В заключение выражаю искреннюю благодарность за ценные советы В. Н. Кондратьеву и Н. Н. Семенову.

Выводы

1. Установлено наличие атомов кислорода в газах, откачиваемых из разряда в парах воды.
2. Проведена приближенная оценка концентрации атомного кислорода химическим путем. Из этой оценки явствует, что концентрация может достигать 0,1 мм рт. ст. или нескольких процентов от общего давления паров и газов в разряде.
3. Наблюден эффект тушения кислородного послесвечения водой.
4. Показано, что скорость рекомбинации атомного кислорода на поверхности молибденового стекла имеет более высокий температурный коэффициент, чем скорость гибели атомов кислорода в объеме.
5. Объяснены наблюдавшиеся автором ранее факты уменьшения выхода углекислоты и процент выгорания с ростом температуры при реакции окиси углерода с газами, откачиваемыми из зоны разряда в парах воды.
6. Измерено абсолютное значение константы скорости рекомбинации атомного кислорода на стекле и получено общее выражение для этой константы в виде:

$$K_0 = 1{,}5 \cdot 10^3 e^{-\frac{5000}{RT}} \text{ сек}^{-1} \text{ см}.$$

7. Вычислена константа скорости объемной рекомбинации атомного кислорода:

$$K_3 = 2{,}5 \cdot 10^{-35} T \text{ сек}^{-1} \text{ см}^6.$$

Академия Наук СССР
Институт химической физики
Лаборатория элементарных процессов
Москва

Поступила
18.X.1948

ЛИТЕРАТУРА

. Л. И. Авраменко, Журн. физ. хим., **21**, 1135, 1947.
. K. Bonhoeffer u. T. Pearson, Z. Phys. Chem., **14**, I, 1931.
. Rodebush a. Wahl, J. Chem. Phys., **1**, 696, 1933.
. Rodebush, Keiser, McKee a. Quagliano, J. Am. Chem. Soc., **69**, 538, 1947.
. Spealman a. Rodebush, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1474, 1935.
. A. Geydon, Trans. Far. Soc., **52**, 292, 1946.
. A. Dooley a. G. Whittingham, Trans. Far. Soc., **52**, 354, 1946.
. Harteck u. Kopsh, Z. Elektrochem., **36**, 714, 1930.
. В. Н. Кондратьев, М. Зациорский и С. Солнышкова, Журн. физ. хим., **14**, 1521, 1940.
0. Fabry a. Buisson, J. Phys. et Rad., **3**, 196, 1913.
1. W. Steiner, Z. phys. Chem., (B) **15**, 249, 1932.
2. G. E. Kimball, J. Chem. Phys., **5**, 310, 1937.

РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ В ОТСУТСТВИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ

М. М. Павлюченко

Для большинства химических процессов, протекающих с участием твердых веществ, характерно нарастание скорости реакции. Как правило, в начальный момент она равна нулю, затем через известный промежуток времени достигает максимального значения и уменьшается до нуля.

Наличие максимума на кривых скорость — время объясняется каталитическим действием образующихся продуктов.

Исследование дегидратации кристаллогидратов [1], разложения некоторых солей [2], азидов [3, 4] экспериментально показывает, что прибавление к исходному продукту твердого продукта реакции вызывает значительное увеличение скорости реакции. Таким образом, твердый продукт реакции в ряде случаев оказывает каталитическое действие. Причины ускорения реакции до сего времени выяснены далеко недостаточно.

Некоторые исследователи считают, что твердый продукт реакции облегчает процесс образования зародышей [5] и их роста [6]; другие полагают, что действие твердого продукта реакции аналогично действию катализатора, вызывающего деформацию адсорбированных молекул [7]. В некоторых случаях, как, например, при распаде окиси ртути, образуются только газообразные продукты [8], или наряду с ними и аморфные, как, например, при дегидратации кристаллогидратов [9], и тем не менее наблюдается увеличение скорости реакции. При смешении исходного продукта с некоторыми другими твердыми веществами также наблюдается ускорение реакции. Для указанных реакций действие как продукта реакции, так и посторонних веществ не может быть сведено к облегчению кристаллизационного процесса, так как кристаллические продукты не образуются. Если продукт реакции и другие внесенные извне катализаторы оказывают деформирующее действие, то это должно привести к снижению энергии активации. Экспериментальный материал по определению энергии активации реакции как в присутствии, так и в отсутствие продукта реакции имеется лишь для очень немногих реакций.

По данным некоторых авторов [10], энергия активации реакции восстановления нитрида железа как в отсутствие зародышей продукта реакции, так и в их присутствии оказалась одной и той же. Наблюдавшийся S-образный ход кривых распада окиси ртути [11] не может быть объяснен ни теорией образования зародышей продукта реакции, ни теорией каталитического действия, так как в результате распада образуются газообразные продукты, а введение в реакционный сосуд ртути перед началом опыта не изменяет ни скорости реакции, ни характера кривых. Кроме того, распад окиси ртути по данным других авторов [8], а также распад некоторых солей в растертом состоянии [12, 13] начинается с максимальной скорости, которая затем уменьшается до нуля. Таким образом, S-образный ход кривых далеко не во всех случаях может быть объяснен накоплением твердого продукта реакции и его положительным действием. Исследованные нами реакции окисления абиетиновой кислоты [14] и твердой части живицы [15] в кристаллическом и аморфном состоянии

показали, что кривая скорость — время для кристаллического продукта проходит через максимум и минимум, в то время как для аморфного вещества реакция начинается с максимальной скорости.

Нарастание скорости реакции, образования максимума и минимума на кривых скорость — время в реакции, в которых участвует продукт в кристаллическом состоянии во многих случаях связано с его кристаллическим строением, а не с явлением автокатализа.

Молекулы, расположенные на поверхности кристаллов, испытывают одностороннее действие сил со стороны соседних молекул, в то время как внутри кристалла результирующая действующих сил равна нулю. Одностороннее действие сил приводит к деформации молекул или ионов, что уменьшает прочность связи, а следовательно, увеличивает реакционную способность частиц. Деформирующее действие может быть настолько сильным, что молекула становится неустойчивой и распадается. Для простой кубической решетки будут деформироваться сильнее те частицы, которые расположены на вершинах куба, затем на ребрах и, наконец, на гранях. В такой же последовательности будет располагаться и реакционная способность частиц. Таким образом, тип кристаллической решетки и расстояние частиц должны заметно влиять на скорость химической реакции. Полиморфные формы должны отличаться по своей реакционной способности друг от друга. Реакционная способность вещества в аморфном состоянии должна существенно отличаться от реакционной способности в кристаллическом состоянии, что подтверждается экспериментальными данными. Окисление нескольких модификаций железа, марганца [16], серы [17] показывает, что их реакционная способность значительно отличается друг от друга. Реакция обмена между окислами металлов и модификациями иодистого [18], азотнокислого и сернокислого [19] серебра находятся в согласии с изложенным.

Окислением двух модификаций глета в сурик [20] и получением титаната свинца [21] установлено, что тетрагональная модификация реагирует в 6—7 раз быстрее, чем ромбическая. Так как тип кристаллической решетки продукта реакции один и тот же, то различие в скоростях обусловлено типом кристаллической решетки исходного продукта. Неравноценность частиц, расположенных на поверхности кристалла, и является причиной ускорения реакций в отсутствие каталитического действия продукта реакции. Частицы, расположенные на гранях кристалла с различными индексами, отличаются друг от друга как потенциальной энергией, так и силами, удерживающими их на поверхности. Энергетическая неравноценность частиц, расположенных на различных гранях, является причиной неравноценности их реакционной способности. Это должно привести к неодинаковой скорости передвижения реакции в глубь кристалла для различных кристаллографических направлений.

Допустим, что исходным продуктом будет одно твердое вещество или твердое и газообразное. В результате реакции образуется либо твердое, либо твердые и газообразные вещества, либо только газообразное. Для кристаллов кубической формы наибольшей реакционной способностью обладают частицы, расположенные в вершинах куба. Каждая из них в случае простой кубической решетки притягивается тремя соседними частицами, расположенными в узлах элементарных ячеек. Равнодействующая сил равна диагонали элементарного куба. Эти частицы наиболее сильно деформируются и обладают наибольшей реакционной способностью. Равнодействующая сил частиц, расположенных на гранях или на ребрах, определяется соответственно расстоянием между частицами и диагональю квадрата.

Допустим, что реакция начинается с частиц, расположенных в вершинах куба, как наиболее реакционноспособных. При протекании химической реакции мы допускаем, что реагируют только те частицы, которые находятся в вершинах куба элементарной решетки и окружены тремя

ближайшими частицами, расположенными также в вершинах куба. Если удалить частицу из вершины куба, то, как видно из рис. 1, три соседние частицы в энергетическом отношении будут занимать такое же положение, как и предыдущие; если удалить их, в таком же состоянии оказываются ближайшие шесть и т. д.

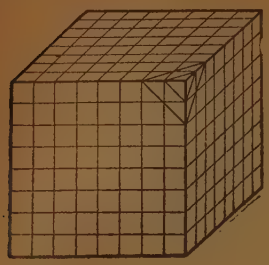


Рис. 1

Реакционная поверхность будет представлять собой правильный треугольник, перпендикулярный диагонали куба. Все частицы, расположенные на этой поверхности, одинаково подвержены действию сил со стороны соседних частиц, и, следовательно, одинаково реакционноспособны. По мере продвижения реакции от вершин к центру куба поверхность увеличивается. Скорость реакции определяется величиной реакционной поверхности. Последнюю выразим через p, т. е. через расстояние поверхности от вершины куба. Длину ребра куба обозначим a. Начало координат находится в вершине куба. Плоскость, перпендикулярная диагонали куба, может быть выражена либо уравнением

$$x + y + z = p\sqrt{3},$$

либо

$$x + y + z = b,$$

где b — отрезок, отсекаемый плоскостью на оси x, y, z.

Из уравнения плоскости находим:

$$b = p\sqrt{3}.$$

Сторона треугольника и его высота соответственно равны:

$$p\sqrt{6} \text{ и } \frac{3}{2}p\sqrt{2}.$$

Площадь треугольника равна

$$S_1 = \frac{3}{2}p^2\sqrt{3}. \qquad (1)$$

Уравнение (1) действительно до пересечения зон реакции, начавшейся с восьми вершин куба, т. е. до момента, когда

$$b \leqslant \frac{a}{2} \geqslant p\sqrt{3} \text{ или } p \leqslant \frac{a}{2\sqrt{3}}. \qquad (1а)$$

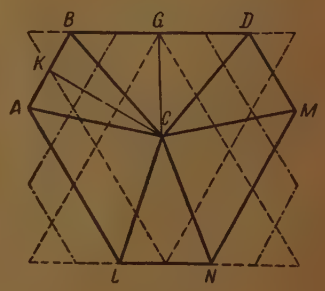


Рис. 2

Из уравнений (1) и (1а) находим площадь треугольника в момент пересечения зон реакции:

$$S_{11} = \frac{3}{2}\sqrt{3}\,p^2 = \frac{a^2\sqrt{3}}{8}. \qquad (1б)$$

Начиная с этого момента, реакционная поверхность представляет собой шестиугольник, длина стороны которого находится в определенной зависимости от p. На рис. 2 представлена схема изменения поверхности, из

оторой видно, что шестиугольник переходит в треугольник, равный величине предыдущему.

Разделим шестиугольник $ABDMNL$ на шесть треугольников, вершины оторых находятся в точке C. Треугольники ABC, DMC, LNC равны ежду собой, точно так же равны и треугольники BDC, MNC, ALC. горона AB треугольника ABC и его высота KC соответственно равны:

$$\left(p\sqrt{3}-\frac{a}{2}\right)\sqrt{2},\quad \left(\frac{a}{2}-\frac{p}{\sqrt{3}}\right)\sqrt{\frac{3}{2}}.$$

горона BD и высота GC треугольника BDC соответственно равны:

$$\left(a-p\sqrt{3}\right)\sqrt{2},\quad \frac{p}{\sqrt{2}}.$$

лощадь шестиугольника равна сумме площадей шести треугольников:

$$S_2=\frac{3\sqrt{3}}{2}\left(\frac{a}{2}-\frac{p}{\sqrt{3}}\right)\left(p\sqrt{3}-\frac{a}{2}\right)+\frac{3}{2}p\left(a-p\sqrt{3}\right). \qquad (2)$$

равнение (2) действительно до тех пор, пока $p\leqslant\frac{a}{\sqrt{3}}$. При $p=\frac{a}{\sqrt{3}}$ лоскость представляет собой треугольник, вершина которого находится центре грани куба.

Оставшийся объем непрореагировавшего вещества равен объему восьмигранной фигуры с шестью вершинами, расположенными в центре аждой грани куба. Данная фигура, как видно из ис. 3, может быть разделена на две пирамиды, в основании которых лежит квадрат со стороной $\frac{a}{\sqrt{2}}$, высота аждой из них равна $\frac{a}{2}$. Боковая грань представляет обой правильный треугольник, со стороной $\frac{a}{\sqrt{2}}$. Площадь о в зависимости от расстояния до центра куба выраается уравнением:

Рис. 3

$$S=\frac{3}{2}\sqrt{3}\,p'^2, \qquad (3a)$$

де p' есть разность между половиной диагонали куба и расстоянием рани до вершины куба

$$p'=\frac{a\sqrt{3}}{2}-p.$$

Подставляя вместо p' его значение в уравнение (3а), получим:

$$S_3=\frac{3}{2}\sqrt{3}\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}-p\right)^2. \qquad (3)$$

Уравнение (3) действительно для

$$p\geqslant\frac{a}{\sqrt{3}}.$$

огда p равно $\frac{a\sqrt{3}}{2}$, объем и поверхность непрореагировавшего вещества равны нулю.

Исследование уравнения (2) показывает, что кривая зависимости лощади реакционной поверхности от p проходит через максимум, ко-

торый наступает при

$$p = \frac{a\sqrt{3}}{4}.$$

Подставляя вместо p его значение в уравнение (2), получаем:

$$S_{\max} = \frac{3}{16} a^2 \sqrt{3} = \sqrt{3}\, p^2. \qquad (3в)$$

Таким образом, пересечению зон реакций, когда

$$p = \frac{a}{2\sqrt{3}},$$

не отвечает максимальная реакционная поверхность.

Из уравнений (3в) и (1б) находим:

$$\frac{S_{\max}}{S_1'} = \frac{3}{2}.$$

Выведенные уравнения дают зависимость реакционной поверхности от p когда реакция начинается с одной вершины куба. Умножая (1), (2) и (3) на 8 и число кристаллов, получаем полную реакционную поверхность реагирующего вещества:

$$S_1' = 12\, np^2 \sqrt{3}, \qquad (1в)$$

$$S_2' = 36\, anp - 24\, np^2 \sqrt{3} - 3\, na^2 \sqrt{3}, \qquad (2а)$$

$$S_3' = 9\, a^2 n \sqrt{3} - 36\, anp + 12\, np^2 \sqrt{3}. \qquad (3б)$$

Скорость передвижения реакционной поверхности в глубь кристалла остается постоянной на протяжении всей реакции. Обозначим время в течение которого поверхность передвигается в направлении, перпендикулярном диагонали куба, на расстояние d, равное расстоянию частиц в том же направлении, через τ. Время, в течение которого поверхность передвигается на расстояние p, обозначим через t.

Связь между p и t выражается уравнением $p = \frac{t}{\tau} d$.

Подставляя в уравнение (1в), (2а) и (3б) вместо p его значение, находим

$$S_1' = 12\, n \frac{d^2}{\tau^2} \sqrt{3}\, t^2,$$

$$S_2' = 36\, an \frac{d}{\tau} t - 24\, n \frac{d^2}{\tau^2} \sqrt{3}\, t^2 - 3\, na^2 \sqrt{3},$$

$$S_3' = 9\, a^2 n \sqrt{3} - 36\, an \frac{d}{\tau} t + 12\, n \frac{d^2}{\tau^2} \sqrt{3}\, t^2.$$

Скорость реакции изменяется пропорционально реакционной поверхности

$$V = KS_1',$$
$$V = KS_2',$$
$$V = KS_3'.$$

Заменяя S_1', S_2' и S_3' их значениями, получаем:

$$V_1 = \alpha t^2, \qquad (4)$$

$$V_2 = \beta t - 2\, \alpha t^2 - \gamma, \qquad (5)$$

$$V_3 = 3\gamma - \beta t + \alpha t^2, \qquad (6)$$

где

$$\alpha = 12\, n \frac{d^2}{\tau^2} k \sqrt{3}, \quad \beta = 3\, an \frac{d}{\tau} k, \quad \gamma = 3\, na^2 k \sqrt{3}.$$

Объем пирамиды, отсекаемый плоскостью, перпендикулярной диагонали куба, при

$$p = \frac{a}{2\sqrt{3}}$$

равен

$$\frac{a^3}{48}.$$

Для восьми пирамид объем равен

$$\frac{8a^3}{48}.$$

Отношение количества прореагировавшего вещества в момент пересечения зон реакций к исходному количеству равно:

$$\frac{8a^3}{48a^3} = \frac{1}{6}.$$

Таким образом, уравнение (4) позволяет выразить скорость реакции до того момента, пока не прореагирует 16,66% вещества.

В дальнейшем скорость реакции определяется уравнением (5), которое действительно, как мы видели, для случая, когда p изменяется в пределах от $\frac{a}{2\sqrt{3}}$ до $\frac{a}{\sqrt{3}}$. В этих пределах, как показывают вычисления, реагирует $^2/_3$ вещества. По уравнению (5) реагирует оставшаяся $^1/_6$ часть. До наступления максимума вступает в реакцию половина всего вещества. Кривая скорость — время симметрична.

В случае кристаллов нескольких размеров симметрия кривой нарушается, изменяется также высота максимума. Пользуясь уравнениями (1в), (2а) и (3б), мы провели расчет зависимости реакционной поверхности от p для кристаллов с длиной ребра 6, 1,5 и 1 мм. Результаты вычислений приведены на рис. 4. Кривые *I*, *II*, *III* кристаллов указанных размеров симметричны. Если смешать в одинаковых количествах кристаллы первые со вторыми или третьими, то на кривых зависимости S от p или скорости от времени будем иметь два максимума. Количество прореагировавшего вещества до первого максимума составит 25%, до второго 75%. При смешении вторых кристаллов с третьими в одинаковых количествах на кривых $S - p$ или $V - t$ будем иметь, как видно из кривой *IV*, один максимум. Симметрия кривой не сохраняется. Максимум наступает через тот же промежуток времени, что и для кривой *III*, а время, в течение которого прореагирует все вещество, то же, что и для кривой *II*. Количество прореагировавшего вещества до максимума меньше половины и составляет $^1/_3$. Как высота максимума, так и количество прореагировавшего до максимума вещества изменяются весьма в широких пределах и зависят от соотношения в смеси между теми и другими кристаллами.

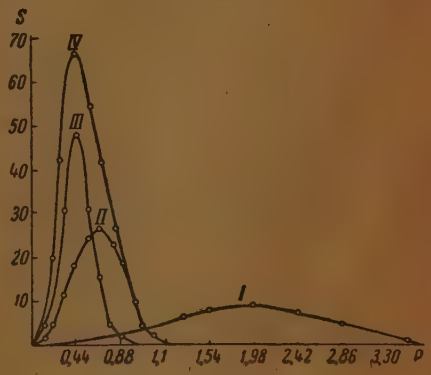


Рис. 4

Второй случай нарастания скорости реакции возможен, когда реакция

начинается на ребрах кристалла. Продукт реакции, независимо от его агрегатного состояния, не оказывает какого-либо положительного действия. Частицы, расположенные на ребрах куба, в случае простой кубической решетки испытывают со стороны четырех соседних частиц действие сил. Две силы направлены в противоположные стороны, две — под углом 90°. Действующие под углом силы будут давать наибольший эффект в отношении повышения реакционной способности частиц. После их удаления в таком же положении, как легко видеть из рис. 1, окажутся следующие частицы, расположенные на расстоянии, равном длине ребра куба элементарной ячейки.

Обозначим длину ребра куба через a. Реакционная поверхность может быть выражена как функция расстояния ее от ребра куба (рис. 5). Проведем три взаимно перпендикулярные плоскости:

$$MNmn,\ MDm'd \text{ и } DNd'n'.$$

Их расстояния от ребер куба обозначим через p. Отрезки MA, AN, NC, CD, BD и BM равны между собой и каждый из них равен $p\sqrt{2}$, p — то расстояние, на которое подвинулась реакция в глубь кристалла. Реакционная поверхность для одного кристалла равна сумме площадей двенадцати шестиугольников. Разделим каждый из них на две трапеции (рис. 6). Сумма высот двух трапеций, как видно из рис. 5, равна $2p$ и равна MN.

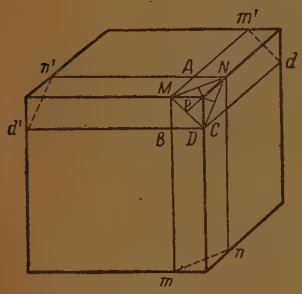


Рис. 5

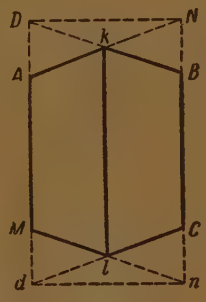


Рис. 6

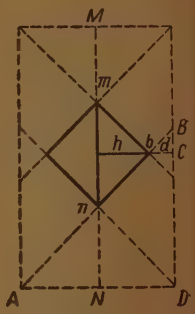


Рис. 7

Расстояние точек (рис. 6) l и k от прямых dn и DN равно $p\sqrt{2}$. Сторона Dd равна a, сторона nc равна $p\sqrt{2}$. Верхние и нижние основания трапеции равны:

$$a - 2p\sqrt{2},\quad a - p\sqrt{2}.$$

Площадь шестиугольника равна:

$$S_1 = p(2a - 3p\sqrt{2}). \tag{7}$$

Уравнение (7) действительно, когда

$$p \leqslant \frac{a\sqrt{2}}{4},$$

т. е. до пересечения зон реакции. Начиная с этого момента, реакционная поверхность определяется суммой площадей двенадцати ромбов, размеры которых с течением времени уменьшаются. Один из них представлен на рис. 7. Сторона MN равна a. Сторона AD равна $2p$, сторона BD равна $p\sqrt{2}$, сторона BC равна $p\sqrt{2} - \frac{a}{2}$. Из треугольников ABD и Bcb находим:

$$\frac{BC}{BD} = \frac{bc}{AD} \text{ или } \frac{p\sqrt{2} - \frac{a}{2}}{p\sqrt{2}} = \frac{d}{2p},$$

откуда

$$d = \left(p\sqrt{2} - \frac{a}{2}\right)\sqrt{2}, \quad h = p - 2p + \frac{a\sqrt{2}}{2} = \frac{a\sqrt{2}}{2} - p.$$

Площадь ромба равна

$$S_2 = \frac{\sqrt{2}}{2}(a - p\sqrt{2})^2. \tag{8}$$

Исследование уравнений (7) и (8) показывает, что реакционная поверхность достигает максимального значения при

$$p = \frac{a\sqrt{2}}{4},$$

что отвечает пересечению зон реакции. Уравнение (8) действительно, когда p изменяется от

$$\frac{a\sqrt{2}}{4} \text{ до } \frac{a\sqrt{2}}{2},$$

т. е. до конца реакции.

Реакция передвигается в глубь кристаллов с постоянной скоростью. Время, в течение которого происходит перемещение реакционной поверхности в направлении p на величину d, обозначим через τ. Связь между p и τ выражается уравнением:

$$p = \frac{t}{\tau} d.$$

Умножая уравнения (7) и (8) на число ребер в кубе, получим полную реакционную поверхность кристалла. Для n кристаллов эта величина в n раз больше. Скорость реакции изменяется пропорционально поверхности:

$$V_1 = 12\, knS_1'$$
$$V_2 = 12\, knS_2'.$$

Подставляя в уравнения скорости реакции вместо S_1' и S_2' их значения из уравнений (7) и (8) и вместо p его значение, получим уравнения скорости реакции до максимума и после максимума:

$$V_1 = \beta t - 3\gamma t^2,$$
$$V_2 = \alpha - \beta t + \gamma t^2,$$

где

$$\alpha = 6\, kna^2\sqrt{2}, \quad \beta = 24kna\frac{d}{\tau}, \quad \gamma = 12\, kn\frac{d^2}{\tau^2}\sqrt{2}.$$

Выводы

1. Рассмотрены два случая кинетики химических реакций, в которых участвует твердый продукт, и получены для них кинетические уравнения.

2. Показано, что, независимо от агрегатного состояния продуктов реакции и их каталитического действия, кривые зависимости скорости реакции от времени проходят через максимум. В свете изложенного S-образный ход кривой может быть обусловлен и некаталитическим действием продукта реакции.

Белорусский государственный университет
Кафедра физической химии
Минск

Поступила
4.V.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Garner, M. Tanner, J. Chem. Soc., London, **47**, 1930.
2. С. Рогинский, Е. Шульц, Укр. хим. журн., **3**, 177, 1928.
3. W. Garner, Marke, J. Chem. Soc., London, 657, 1936.
4. К. Андреев, Сб. статей по теории взрывчатых веществ, 1940.
5. M. Volmer, Z. Elektrochem., **35**, 555, 1929.
6. С. Рогинский, Журн. физ. хим., **12**, 427, 1938.
7. G. M. Schwab, E. Pietsch, Z. Elektrochem., **35**, 573, 1929.
8. С. Рогинский, Л. Сапожников, Н. Кучеренко. Укр. хим. журн., **4**, 1—2, 1929.
9. Slonim, Z. Elektrochem., **36**, 439, 1930; Kohlschutter, Nischmann, Z. phys. Chem., Bodenstein, 494, 1931.
10. Б. Ерофеев, Н. Кобозев, Богоявленская, Проскурина, Журн. физ. хим., **12**, 2—3, 1938.
11. Б. Ерофеев, К. Трусова, Журн. физ. хим., **12**, 4, 1938.
12. W. Spencer, B. Topley, J. Chem. Soc., London, 2633, 1929.
13. C. Hinshelwood, Philos. Magaz., **40**, 569, 1920.
14. М. Павлюченко, Журн. физ. хим., **18**, 7—8, 1944.
15. М. Павлюченко, К. Павлюченко, ЖОХ, **11**, 15—16, 1941.
16. К. Фишвек, Л. Нейнденбель, Ф. Зальцер, Задачи и цели физико-хим. исследов. в органич. химии, 1938.
17. I. Hedvall, A. Floberg, Palson, Z. phys. Chem., **A**, **169**, 75, 1934.
18. I. Hedvall, N. Lindenrantz, Z. anorg. allg. Chem., **197**, 415, 1931.
19. I. Hedvall, I. Heuberger, Z. anorg. allg. Chem., **135**, 67, 1924.
20. А. Памфилов, Е. Иванчева, А. Иванчева, ЖОХ, **16**, 3, 1946.
21. А. Памфилов и К. Фридман, ЖОХ, **10**, 3, 1940.

ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ ТОПОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, НЕ КАТАЛИЗИРУЕМЫХ ТВЕРДЫМ ПРОДУКТОМ

М. М. Павлюченко

В предшествующей работе [1] мной рассмотрены два случая химических реакций в твердых фазах. Первый случай относится к реакциям, которые начинаются на вершинах многогранных углов, второй—когда реакция начинается на ребрах кристаллов. Наблюдаемое ускорение химических реакций обусловлено, как принято считать, каталитическим действием твердого продукта. В цитируемой работе показано, что для ускорения реакции условие каталитического действия необязательно. Кристаллическое строение твердого исходного продукта и неравноценность в энергетическом отношении поверхностных частиц приводят к нарастанию скорости реакции. Частицы, расположенные на вершинах, ребрах и на поверхности граней, по своей реакционной способности отличаются друг от друга. Если реакция начинается на вершинах куба и реакционная поверхность передвигается перпендикулярно диагонали куба, то частицы, расположенные на этой поверхности, будут испытывать со стороны соседних частиц такое же действие сил, как и те, которые находились на вершинах. Очевидно, что и по реакционной способности они не должны отличаться друг от друга. Для реакции, начавшейся на ребрах кристаллов при передвижении реакционной поверхности параллельно ребру, реакционная способность частиц, расположенных на этой поверхности, не должна отличаться от частиц, расположенных на ребрах.

Так как реакционная поверхность в том и другом случае с течением времени возрастает, то и скорость соответственно должна увеличиваться.

В настоящей работе рассмотрен третий случай ускорения химической реакции, когда последняя начинается на гранях кристалла, причем скорость линейного распространения реакции зависит от кристаллографического направления.

Рядом авторов рассмотрены случаи, когда реакция начинается на отдельных точках граней кристаллов [2], или когда начало реакции на отдельных центрах кристалла подчиняется закону вероятности [3], или когда начало реакции на гранях отдельных кристаллов распределяется во времени по закону вероятности [4]. При выводе кинетических уравнений допускалось, что скорость линейного распространения реакции не зависит от кристаллографического направления и одинакова во всех направлениях. Образование активных центров на поверхности кристалла может происходить либо вследствие того, что частица приобрела необходимую для химического превращения энергию, либо вследствие нарушения при переходе частицы в междоузлие или на поверхность. Тот и другой случай приводят к образованию дырок. Частицы первого слоя, прилегающие непосредственно к дыркам, будут иметь повышенную реакционную способность. Энергия активации их химического превращения будет меньше, чем частиц, расположенных вдали от дырки.

От каждого образовавшегося активного центра (дырки) на поверхности кристалла реакция распространяется в слое таким образом, что площадь, занимаемая прореагировавшими молекулами, равна площади квадрата (рис. 1).

Обозначим через τ' время, в течение которого реакция в слое передвинется на расстояние l. Количество прореагировавших молекул за время τ' определяется площадью $4l^2$. За второй, третий и т. д. промежутки времени прореагируют молекулы на площади $12l^2$, $20l^2$ и т. д. Всего за про-

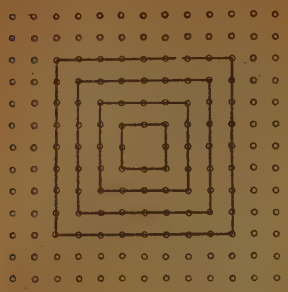


Рис. 1

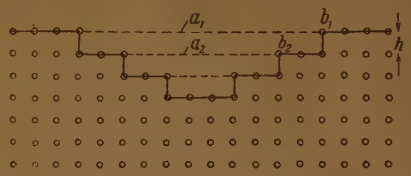


Рис. 2

межуток времени $n\tau'$ прореагируют все молекулы на площади

$$S = 4l^2 n^2.$$

Подставляя вместо n его значение $\frac{t}{\tau'}$, получаем

$$S = 4l^2 \frac{t^2}{\tau'^2}.$$

Количество прореагировавших молекул равно

$$N = k\,4\,\frac{l^2}{\tau'^2}\,t^2, \tag{1}$$

где k — число прореагировавших частот на единице площади. Скорость реакции равна:

$$\frac{dN}{dt} = k\,\frac{8\,l^2}{\tau'^2}\,t = at. \tag{2}$$

Если на поверхности граней к моменту времени $t = 0$ имелось m дырок, то уравнения (1) и (2) надо умножить на m. Время τ' мы брали произвольно и считали, что реакция за это время передвигается на расстояние l. Допустим, что τ' представляет собой время от возникновения одного активного центра до возникновения другого. Спустя время τ', $2\,\tau'$ и т. д. после начала реакции возникнут второй, третий и т. д. активные центры. От каждого из них реакция будет распространяться с такой же скоростью, как и от первых. Если число активных центров зависит от поверхности, то скорость их образования будет постоянной для перечисления зон реакции, т. е. до максимума на кривой скорость — время. Поверхность, как видно из рис. 2, остается постоянной до пересечения зон реакции, начавшейся с активных центров в момент времени $t = 0$.

Мы не учитываем при этом боковой поверхности в каждой зоне, величина которой будет определяться суммированием отдельных площадей. Каждая такая площадь будет равна площади четырех прямоугольников с высотой h и с основанием, равным расстоянию, на которое передвинулась реакция, умноженному на два. Если активный центр и появится на боковой поверхности, то реакция от него распространяться не может.

Количество прореагировавшего вещества от каждого активного центра будет равно:

$$1.\ k\,4\,l^2\left(\frac{t}{\tau'}\right)^2 = k\,4\,l^2\,n^2;$$

$$2.\ k\,l^2\left(\frac{t-\tau'}{\tau'}\right)^2 = k\,4\,l^2\,(n-1)^2;$$

$$3.\ k\,4\,l^2\left(\frac{t-2\,\tau'}{\tau'}\right)^2 = k\,4\,l^2\,(n-2)^2,$$

. . . . . .

. . . . . .

. . . . . .

$$n.\ k\,4\,l^2\left[\frac{t-(n-1)\,\tau'}{\tau'}\right]^2 = k\,4\,l^2\,[n-(n-1)]^2.$$

Всего прореагирует:

$$N = k\,4\,l^2\,[n^2(n-1)^2 + (n-2)^2 + \cdots + 1^2] =$$
$$= k\,\frac{2}{3}\,l^2\,(2\,n^3 + 3\,n^2 + n).$$

Подставляя вместо n его значение $\frac{t}{\tau'}$, получаем:

$$N = \alpha t^3 + \beta t^2 + \gamma t, \tag{3}$$

где

$$\alpha = \frac{4}{3}\,k\,\frac{l^2}{\tau'^3},\quad \beta = 2\,k\,\frac{l^2}{\tau'^2},\quad \gamma = \frac{2}{3}\,\frac{l^2}{\tau'}\,k.$$

Скорость реакции равна производной от N по времени

$$\frac{dN}{dt} = 3\,\alpha t^2 + 2\,\beta t + \gamma. \tag{4}$$

При больших значениях $\frac{t}{\tau'}$, когда за время реакции возникает значительное количество активных центров, $\left(\frac{t}{\tau'}\right)^2$ и $\frac{t}{\tau'}$ будут составлять весьма небольшую долю $\left(\frac{t}{\tau'}\right)^3$. Следовательно, вторым и третьим членами в уравнениях (3) и (4) можно пренебречь. Мы приходим, таким образом, к уравнениям:

$$N = \alpha t^3, \tag{5}$$

$$\frac{dN}{dt} = 3\,\alpha t^2, \tag{6}$$

которые принято считать основными уравнениями топохимических реакций. Эти уравнения получил впервые Рогинский [3], исходя из представления, что реакция, начавшаяся на отдельных точках поверхности, с одинаковой скоростью распространяется во всех направлениях, и Ерофеевым для случая, когда реакция начинается на трехгранных углах одновременно на всех кристаллах [4].

Если скорость линейного распространения в монослое велика по сравнению со скоростью распространения в перпендикулярном направлении, т. е. в глубь кристалла, то все молекулы в монослое прореагируют раньше, чем начнется реакция во втором монослое. Переход реакции от одного слоя к другому будет представлять собой прерывный процесс. Скорость реакции в этом случае будет максимальной в начальный момент и затем убывать до нуля.

Выводы

1. Исходя из представления о неодинаковой линейной скорости реакции в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, выведено уравнение

зависимости скорости реакции от времени для случая, когда реакция начинается на отдельных точках поверхности.

2. Если скорость линейного распространения реакции на грани того же порядка, что и скорость в направлении, перпендикулярном к ней, скорость реакции выражается уравнением (4).

3. Когда скорость линейного распространения реакции на грани велика по сравнению со скоростью в направлении, перпендикулярном к грани, реакция, аналогично росту кристалла, будет представлять собой прерывный процесс, т. е. молекулы верхнего слоя прореагируют раньше, чем начнется реакция на следующем слое. Скорость реакции в этом случае будет максимальной в начальный момент и затем будет убывать до нуля.

Белорусский государственный университет
имени В. И. Ленина
Кафедра физической химии
Минск

Поступила
27.XII.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Журн. физ. хим., 23, 805, 1949
2. С. Рогинский и Шульц, Укр. хим. журн., 3, 177, 1928
3. С. Измайлов, Sow. Phys., 4, 835, 1933.
4. Б. Ерофеев, Журн. физ. хим., 9, 6, 1937.

ОБ ОДНОЙ ИЗ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ВОЗНИКНОВЕНИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ В МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

А. Е. Штандель

В предыдущих работах ([1] и [2]) я рассматривал неравновесные состояния, возникающие при гомогенных химических реакциях за счет замедленной передачи энергии от поступательной формы движения к колебательной.

В настоящей работе я хочу обратить внимание на то обстоятельство, что в микрогетерогенных системах, а именно в коллоидных растворах, содержащих белковые вещества, повидимому, можно ожидать возникновения неравновесных состояний за счет замедленного обмена энергией между колебательными степенями свободы различного рода [3].

Представим себе сложную белковую молекулу, состоящую из большого числа атомных групп и комплексов. Если на поверхности этой молекулы происходит процесс с выделением энергии (например, адсорбция другой молекулы), то эта энергия в первую очередь обнаруживается в виде повышенной энергии колебаний атомов и атомных групп, расположенных у поверхности молекулы. Так как молекула белка состоит из различных по структуре колеблющихся групп с различными собственными частотами, то передача энергии от поверхности в глубь молекулы происходит замедленно. Вследствие этого расположенные у поверхности атомы и радикалы могут иметь повышенные по сравнению с каноническим распределением значения колебательной энергии.

Явления передачи колебательной энергии от воспринимающего поверхностного комплекса в глубь огромной молекулы можно назвать внутримолекулярной теплопроводностью.

Отставание возбуждения внутренних частей белковой молекулы, обусловленное незначительной скоростью процесса внутримолекулярной теплопроводности, можно обозначить термином «отставание возбуждения 2-го рода», в отличие от отставания возбуждения 1-го рода, которое вызывается быстрым выделением энергии при гомогенной химической реакции и задержкой в передаче энергии от поступательного движения к колебательным степеням свободы.

Различие между неравновесными состояниями при отставании возбуждения 1-го и 2-го рода заключается в следующем.

При отставании возбуждения 1-го рода имеет место сосредоточение энергии на поступательном движении, одинаковое для целой большой группы молекул некоторой пространственной области. При отставании возбуждения 2-го рода возникает пространственно неоднородное распределение колебательной энергии. Что касается температур, то можно сказать, что при отставании возбуждения 1-го рода в каждой точке некоторой области существует одновременно две температуры T_1 и T_2 внешних и внутренних степеней свободы, в то время как при отставании возбуждения 2-го рода возникает определенное пространственное распределение колебательных температур, при котором поверхностные температуры коллоидных частиц оказываются повышенными по сравнению с их внутренними температурами.

Для количественной характеристики явления отставания возбуждения 2-го рода удобно ввести понятие о коэффициенте отставания возбуждения

ζ, который можно определить как отношение энергии колебательного движения поверхностного воспринимающего комплекса в данный момент к его энергии в каноническом состоянии

$$\zeta = \frac{I_s}{I_{s_0}}. \tag{1}$$

В отличие от введенного ранее ([1], [2]) коэффициента отставания возбуждения 1-го рода γ, который всегда равен отношению поступательной температуры в данный момент к канонической температуре, ζ может быть выражено аналогичным образом через колебательные температуры лишь при соблюдении закона равнораспределения, что, вообще говоря, в области не слишком высоких температур не имеет места.

Заметное отставание возбуждения 1-го рода наблюдается при очень быстро протекающих реакциях взрывного характера. На первый взгляд может казаться, что температуры и скорости реакций в биологических структурах слишком малы для того, чтобы создать неравновесные состояния, существенно отличающиеся от канонических. Однако не надо забывать, что явления адсорбции, играющие столь важную роль в химических процессах, могут протекать с большой скоростью, особенно в первые моменты накопления адсорбируемых частиц на поверхности раздела фаз. Поэтому при достаточном замедлении процесса внутримолекулярной теплопроводности уже после небольшого числа последовательных актов адсорбции поверхностные части белковой молекулы могут оказаться значительно перегретыми и молекула может подвергнуться тому или иному химическому превращению.

Скорости реакций в неравновесных системах с отставанием возбуждения 2-го рода в основном определяются поверхностными температурами частиц и могут оказаться значительно больше, чем можно было бы ожидать для состояния термодинамического равновесия. Обычное указание, что температура тела равна, например, 37° С при наличии неравновесного распределения энергии, еще ничего не говорит об истинном микрораспределении скоростей колебательного движения отдельных радикалов и атомов в коллоидных системах.

Круг вопросов, связанных с явлением отставания возбуждения 2-го рода, может оказаться весьма значительным.

Большая скорость ферментативных процессов легко объясняется приведенными выше соображениями о перегреве поверхностных частей молекулы после некоторого числа актов адсорбции.

Особая роль белковых веществ в организмах может быть связана с глобулярным строением белков и тем обстоятельством, что именно в молекуле белка, состоящей из разнообразных атомов и радикалов, процесс внутримолекулярной теплопроводности происходит особенно медленно.

Для дальнейшего обоснования и развития теории неравновесных состояний в коллоидных системах в первую очередь важно располагать хотя бы приближенным расчетом коэффициентов отставания возбуждения и обусловленных ими явлений. Эти явления могут быть весьма разнообразны, поэтому вряд ли можно рассчитывать на создание сколько-нибудь общей теории.

Для иллюстрации того, как можно учесть количественно отставание возбуждения 2-го рода, рассмотрим адсорбцию каких-либо частиц на поверхности белковой молекулы, не сопровождающуюся дальнейшим превращением, например разложением молекулы по достижении некоторого значения ζ.

В данном случае удобно рассматривать процесс выделения энергии у поверхности молекулы как ряд последовательных отдельных дискретных актов, из которых каждый сопровождается передачей порции энергии q некоторому воспринимающему поверхностному комплексу. Пусть акты

адсорбции (выделения энергии) следуют друг за другом с промежутками времени τ_1, начальное значение энергии поверхностного комплекса обозначим через ε_0, время, необходимое для ухода с поверхности избыточной энергии, через τ_2.

После первого акта получения энергии (перед началом второго) энергия поверхностного комплекса будет:

$$I_s^{(1)} = \varepsilon_0 + q - kq\frac{\tau_1}{\tau_2},$$

где k — доля энергии, подлежащая перераспределению (проникновению вглубь). Как и в случае отставания возбуждения 1-го рода величина k может быть выражена через j_v и s_v. Приближенно k можно положить равным отношению числа степеней свободы молекулы за вычетом поверхностного комплекса и ее общему числу степеней свободы.

Для сложных белковых молекул k довольно близко к единице.

После второго акта адсорбции (перед началом третьего) энергия комплекса станет ровной:

$$I_s^{(2)} = \varepsilon_0 + \left(q - kq\frac{2\tau_1}{\tau_2}\right) + \left(q - kq\frac{\tau_1}{\tau_2}\right).$$

После n-го акта поглощения энергии:

$$I_s^{(n)} = I_s = \varepsilon_0 + nq - kq\frac{n\tau_1}{\tau_2} - kq\frac{(n-1)\tau_1}{\tau_2} - \cdots - kq\frac{2\tau_1}{\tau_2} - kq\frac{\tau_1}{\tau_2}, \quad (2)$$

или

$$I_s = \varepsilon_0 + nq - kq\frac{\tau_1}{\tau_2}\frac{n(n+1)}{2}. \quad (3)$$

В каноническом состоянии:

$$I_{s0} = \varepsilon_0 + nq - knq = \varepsilon_0 + nq(1-k). \quad (4)$$

Разделив (3) на (4), получим ζ:

$$\zeta = \frac{\varepsilon_0 + nq - kq\frac{\tau_1}{\tau_2}\frac{n(n+1)}{2}}{\varepsilon_0 + nq(1-k)}. \quad (5)$$

Обозначим отношение $\frac{\tau_2}{\tau_1}$ через ν

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = \nu; \quad (6)$$

ν показывает, во сколько раз длительность передачи энергии в глубь молекулы превосходит длительность одного акта выделения энергии.

Внося ν в (5) и произведя преобразования, получаем:

$$\zeta = \frac{\varepsilon_0 + \left(1 - \frac{k}{2\nu}\right)qn - \frac{k}{2\nu}qn^2}{\varepsilon_0 + (1-k)qn}. \quad (7)$$

Для достаточно больших значений n, превышающих ν, это выражение должно быть изменено. Когда $n > \nu$, то часть полученных поверхностным комплексом порций энергии успевает полностью прорелаксировать (уйти с поверхности).

Это значит, что все слагаемые вида $kq\frac{n\tau_1}{\tau_2}$ в (2) при $n > \nu$ превращаются в kq. Поэтому при $n > \nu$ выражение (2) для I_s^n надо заменить следующим:

$$I_s^{(n)} = I_s = \varepsilon_0 + nq - (n-\nu)kq - kq\frac{\nu\tau_1}{\tau_2} -$$

$$- kq\frac{(\nu-1)\tau_1}{\tau_2} - \cdots - kq\frac{2\tau_1}{\tau_2} - kq\frac{\tau_1}{\tau_2}, \quad (8)$$

что дает:

$$I_s = \varepsilon_0 + nq - (n - \nu) kq - kq\left(\frac{\nu + 1}{2}\right). \tag{9}$$

Разделив (9) на (4), получаем ζ для $n > \nu$:

$$\zeta = \frac{\varepsilon_0 + nq - (n - \nu) kq - kq\left(\frac{\nu + 1}{2}\right)}{\varepsilon_0 + nq(1 - k)}. \tag{10}$$

Окончательно после простых преобразований:

$$\zeta = 1 + \frac{\frac{kq}{2}(\nu - 1)}{\varepsilon_0 + (1 - k) qn} (n > \nu). \tag{11}$$

Совокупность формул (7) и (11) описывает одну функцию целочисленной переменной $n - \zeta = \zeta\ (n)$.

Легко показать, что при $\varepsilon_0 \to 0$ формулы (7) и (11) в пределе для непрерывного выделения энергии порциями qdt переходят в выражения, тождественные с формулами (20) и (21), выведенными нами в работе [2].

Для осуществления этого перехода надо положить:

$$n\tau_1 = \vartheta, \tag{12}$$
$$\tau_2 = \tau$$

и рассматривать n и ν как неограниченно возрастающие величины с соблюдением условия:

$$\lim_{\substack{\nu \to \infty \\ n \to \infty}} \frac{n}{\nu} = \frac{\vartheta}{\tau}. \tag{13}$$

Тогда формула (7) дает:

$$\zeta = \lim \frac{\left(1 - \frac{k}{2\nu}\right) - \frac{kn}{2\nu}}{1 - k} = \frac{1}{1 - k} - \frac{k}{2(1 - k)} \frac{\vartheta}{\tau} \tag{14}$$

и формула (11)

$$\zeta = \lim \left(1 + \frac{\frac{k}{2}\left(\frac{\nu - 1}{n}\right)}{1 - k}\right) = 1 + \frac{k}{2(1 - k)} \frac{\tau}{\vartheta}. \tag{15}$$

Выражения (14) и (15) формально тождественны с (20) и (21) работы [2].

Полученные формулы (7) и (11), конечно, должны рассматриваться как первое приближение к действительности, так как при выводе был сделан ряд упрощающих допущений. В частности, было положено, что отвод энергии от поверхностного комплекса происходит с постоянной скоростью независимо от имеющегося в молекуле градиента температур и прочих условий обмена энергией. Кроме того, выделение энергии при адсорбции было принято равномерно распределенным во времени (с промежутками $\tau_1 = \text{const}$).

Для ориентировки в значениях ζ рассмотрим численный пример. Пусть $k = 0{,}95$, и размер белковой молекулы таков, что энергия ε_0 порядка:

$$\varepsilon_0 \approx \frac{1000}{2} \frac{R}{N_A} 300 = \frac{300\,000}{N_A} \text{ кал}.$$

Этому соответствует наличие у поверхностного комплекса числа колебательных степеней свободы в пределах 1000—10 000; q примем равным

$$q = \frac{4000}{N_A} \text{ кал},$$

что по порядку величины отвечает известным термохимическим данным по адсорбции и возможному распределению энергии адсорбции между поверхностным комплексом и адсорбирующейся частицей.

Для ν примем значения:

$$\nu = 10,\ 100,\ 1000.$$

Значения ν в пределах 10—1000 кажутся нам вероятными, если сопоставить их с данными о релаксации энергии в явлениях дисперсии звука (см. [4]) и с тем обстоятельством, что адсорбция может протекать почти при каждом столкновении частицы с поверхностью (с малой энергией активации и с уменьшением числа эффективных столкновений лишь за счет стерического фактора).

Расчет произведем для $n = 10$, 100, 1000 и 10000.

В результате получим, используя формулы (7) и (11):

$\nu = 10$	$n = 10$	$\zeta = 1{,}057$
	100	1,053
	1000	1,034
	10000	1,005
$\nu = 100$	$n = 10$	$\zeta = 1{,}12$
	100	1,59
	1000	1,38
	10000	1,08
$\nu = 1000$	$n = 10$	$\zeta = 1{,}13$
	100	2,13
	1000	4,92
	10000	1,86

Рассмотрим на основании формул (7) и (11) и полученных чисел общий характер зависимости ζ от ν, n и других факторов.

При фиксированном значении ν, ζ с возрастанием n увеличивается по (7) и достигает максимума при $n = \nu$, когда (7) и (11) дают тождественный результат. После этого с дальнейшим ростом n за пределами $n = \nu$, ζ начинает уменьшаться по (11). При заданном n на определенном этапе развития процесса выделения энергии ζ тем больше, чем больше ν, т. е., чем медленнее происходит процесс релаксации по сравнению с процессом выделения энергии.

Наконец, ζ зависит еще от отношения $\frac{q}{\varepsilon_0}$ и от k; чем больше q по сравнению с ε_0, тем больше ζ; с увеличением k ζ также увеличивается.

Переходя от ζ к температурам, необходимо отметить, что температура поверхностного комплекса и всей молекулы непрерывно возрастает независимо от хода функции ζ (n) (уменьшения ζ, начиная с $n=\nu$). Рост температуры имел бы место в рассматриваемых условиях (подвод энергии порциями q без нарастающего отвода тепла от молекулы к окружающей среде) и при отсутствии отставания возбуждения; однако наличие отставания возбуждения внутренних частей молекулы приводит к более быстрому росту колебательной температуры поверхностных частей, чем это было бы при мгновенном установлении канонического состояния.

В качестве дальнейшего уточнения развиваемой теории было бы интересно получить закон роста поверхностной температуры со временем при переменной скорости внутримолекулярной теплопроводности и с учетом дополнительного отвода энергии к окружающей среде.

При наличии этих осложняющих обстоятельств формулы (7) и (11) уже не имеют места. Однако важно отметить, что для начальных стадий процесса (небольшие значения n) влияние температурного градиента внутри молекулы вообще незначительно, а влияние отвода энергии к окружающей среде может быть просто учтено соответствующим уменьшением величины q. Поэтому для малых n можно пользоваться формулой (7). Если еще положить $k = 1$ (очень сложные молекулы) и считать, что ν достаточно велико (медленная передача энергии в глубь молекулы), то для начальных стадий процесса формулу (7) можно привести к простому

виду:

$$\zeta = 1 + \frac{q}{\varepsilon_0} n. \tag{16}$$

Независимо от точного решения задачи полученные нами данные говорят о том, что отставание возбуждения 2-го рода по всей вероятности играет значительную роль в белковых растворах.

Из приведенного расчета следует, что при достаточно большом ν ($\nu = 100$ или 1000) уже после небольшого числа актов адсорбции ($n = 10$) ζ достигает значений 1,12÷1,13; [формула (16)] приводит практически к тем же числам.

Если бы не было отставания возбуждения, то температура поверхностного комплекса изменилась бы за время, равное 10 τ_1 ($n = 10$), очень незначительно (в пределе при $k = 1$ не изменилась бы совсем).

При наличии отставания возбуждения мы имеем заметное повышение температуры.

Полагая для ориентировки

$$\zeta = \frac{I_s}{I_{s0}} \approx \frac{T}{T_{\text{кан.}}} = 1{,}13 \tag{17}$$

и $T_{\text{кан.}} = T_0 = 37°$ C $= 310°$ K, получаем для поверхностной температуры T после 10-кратной адсорбции

$$T = 350° \text{ K} = 77° \text{ C}.$$

Если учесть, что соотношение (17) не точно и I_s растет с температурой медленнее, чем по закону прямой пропорциональности, то последнее значение температуры должно быть несколько увеличено.

Такое нарастание температуры более чем достаточно для решающего влияния на кинетику химических превращений в рассматриваемой системе.

Государственный институт
мер и измерительных приборов
Новосибирск

Поступила
14.VIII.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Штандель, Журн. физ. хим., 22, 289, 1948.
2. А. Е. Штандель, Журн. физ. хим., 23, 7, 1949.
3. Л. Гуревич, Основы физической кинетики, М., 1940.
4. Л. Мясников и Б. Прейман. Современные проблемы физической акустики, М., 1935.

ТОРМОЖЕНИЕ ТАНГЕНЦИАЛЬНЫХ ДВИЖЕНИЙ ПОВЕРХНОСТИ РТУТНОЙ КАПЛИ РАСТВОРАМИ н-БУТИЛОВОГО СПИРТА

Т. А. Крюкова и А. Н. Фрумкин

Торможение тангенциальных движений поверхности ртутной капли, вытекающей из капилляра капельного катода, различными поверхностно-активными веществами, было рассмотрено в работе Т. Крюковой [1]. Там же дано было объяснение тормозящего действия этих веществ. В настоящей работе на примере торможения движений поверхности ртути растворами н-бутилового спирта мы попытаемся рассмотреть количественную сторону этого вопроса на основании теории, развитой Фрумкиным и Левичем [2].

Если ртутная капля, вытекающая из капилляра капельного ртутного катода, не совершает никаких тангенциальных движений и растет просто как раздуваемый резиновый шар, ее поверхность движется навстречу диффундирующему из глубины раствора веществу с некоторой радиальной скоростью V_r. В этом случае сила тока (который мы обозначим через i_r), текущего на капельный электрод, может быть выражена уравнением Ильковича, Райдиля, Мак Гиллаври [3]

$$i_r = 10{,}8\, nFD^{1/2} c \frac{r^2}{\tau^{1/2}}, \qquad (1)$$

где D — коэффициент диффузии, F — число Фарадея, n — валентность, c — концентрация, r — радиус капли, τ — время, протекшее от момента возникновения капли.

Наличие тангенциальных движений поверхности ртути приводит к появлению токов, превышающих вычисленные по этому уравнению. Между скоростью тангенциального движения V_t (в отсутствие радиальной скорости V_r) и силой тока существует соотношение, выведенное В. Левичем [4]:

$$i_t = 7{,}8\, nFD^{1/2} c r^{1/2} V_t^{1/2}. \qquad (2)$$

Нами было показано на многих примерах, частично вошедших в статью Фрумкина и Левича [5], что скорость тангенциальных движений, развивающихся по той или иной причине, достаточна для возникновения токов такого же порядка величины, как и наблюдаемые на опыте при появлении полярографических максимумов.

В настоящее время не существует теории, которая позволила бы вычислить диффузионные эффекты при одновременном наличии тангенциальной и радиальной скоростей. Однако, так как наши опытные данные по влиянию тангенциального движения на предельный ток диффузии получены с капельным электродом в условиях, при которых нельзя пренебречь «радиальным» током i_r, то необходимо было сделать попытку решить эту задачу хотя бы приближенно. Такое решение может быть получено следующим способом. Уравнение (1) легко может быть приведено к виду, почти тождественному с уравнением (2). Действительно, отношение $\frac{r}{\tau}$ выражает среднюю величину радиальной скорости с момента возникновения капли. Если ввести ее в уравнение (1), его можно представить в следующем виде:

$$i_r = 10{,}8\, nFD^{1/3} c r^{2/3} \overline{V}_r^{1/2}, \tag{3}$$

откуда следует, что

$$i_r^2 = K_1 \overline{V}_r. \tag{4}$$

С другой стороны, согласно уравнению (2)

$$i_t^2 = K_2 V_t, \tag{4a}$$

где K_1 и K_2 — некоторые близкие между собою коэффициенты. Существование соотношений (4) и (4а) заставляет считать, что при одновременном наличии тангенциального и радиального движения может быть применена с достаточным приближением интерполяционная формула

$$i^2 = K_1 \overline{V}_r + K_2 V_t. \tag{5}$$

Для случая свободно падающей капли тангенциальная скорость движения на экваторе капли равна

$$V_t = \frac{1}{3} \frac{(\rho' - \rho)\, g r^2}{2\mu + 3\mu' + \gamma},$$

где ρ и ρ' — плотности раствора и ртути, μ и μ' — их вязкости, g — ускорение силы тяжести, γ — величина торможения, зависящая от присутствия ионов двойного слоя или адсорбированных молекул, значения которой приведены ниже. Уравнение это применимо только при малых числах Рейнольдса. Точный расчет V_t для капли, висящей на конце капилляра, затруднителен из-за сложности гидродинамических условий. Поэтому величину торможения удобно выражать отношением скорости при некотором торможении V_t к максимальной скорости V_{t_0} в точке нулевого заряда и в отсутствии поверхностно-активных веществ, т. е. в условиях, когда движение развивается беспрепятственно. Обозначив через i силу максимального тока, получающегося при максимальной скорости V_{t_0}, через i' — силу тока при движении поверхности с некоторым торможением, можно написать на основании уравнения (5):

$$\frac{V_t}{V_{t_0}} = \frac{i'^2 - i_r^2}{i^2 - i_r^2}. \tag{6}$$

Отношение $\frac{V_t}{V_{t_0}}$ в случае какого-либо торможения, равного γ и вызванного зарядами внешней обкладки двойного электрического слоя или адсорбированными молекулами, по Фрумкину и Левичу [6] равно:

$$\frac{V_t}{V_{t_0}} = \frac{2\mu + 3\mu'}{2\mu + 3\mu' + \gamma}. \tag{7}$$

Таким образом, приравняв правые стороны уравнений (6) и (7), получаем:

$$\frac{2\mu + 3\mu'}{2\mu + 3\mu' + \gamma} = \frac{i'^2 - i_r^2}{i^2 - i_r^2}. \tag{8}$$

Из уравнения (8) следует:

$$\frac{\gamma}{2\mu + 3\mu'} = \frac{i^2 - i'^2}{i'^2 - i_r^2}. \tag{9}$$

Величина γ в общем случае равна $\gamma_a + \gamma_e$, где γ_a выражает торможение, зависящее от адсорбированных молекул, а γ_e — торможение зарядами двойного слоя:

$$\gamma = \gamma_a + \gamma_e. \tag{10}$$

Уравнение (9) позволяет по изменению силы тока сделать выводы о величине торможения.

Экспериментальная часть

Для изучения торможения движений поверхности капли ртути мы пользовались методом измерения предельного тока на капельном электроде, неоднократно уже примененном нами для характеристики движения [7, 8].

Капельный ртутный электрод и сосуд для электролиза в общих чертах уже описаны раньше [8]. Капилляр капельного электрода был цилиндрическим, длиной 221 мм и радиусом 0,063 мм. В настоящей работе тангенциальное движение поверхности капли ртути было вызвано самим процессом вытекания ртути из капилляра в условиях равномерной поляризации (максимум 2-го рода). Для этого ртуть заставляли вытекать из указанного выше капилляра с достаточно большой скоростью в раствор 3 N KCl, в который для создания тока прибавлялось $3 \cdot 10^{-4}$ N $HgCl_2$. При давлении столба ртути 270 и 850 мм сила тока, текущего на каплю при —0,6 V в отсутствие торможения равнялась 4,70 и 14,08 μA, а период образования одной капли $t = 2{,}2$ и 0,59 сек. соответственно. Сила тока в тех же условиях, но при полном торможении тангенциального движения поверхности капли (в присутствии, например, 0,01% желатины) т. е. i_r, была 2,19 и 4,00 μA. Величины i_r, полученные экспериментально, совпадали с вычисленными по уравнению Ильковича (коэффициент диффузии Hg^{++} $0{,}92 \cdot 10^{-5}$ см/сек. при 25°). Такая скорость вытекания ртути из капилляра была необходима для получения больших V_t, так как только при больших скоростях тангенциального движения создаются условия, при которых наиболее выпукло проявляются все характерные особенности торможения поверхностно-активными веществами.

Особенное внимание было обращено на чистоту применяемых реактивов, так как чувствительность метода ко всяким загрязнениям чрезвычайно велика. Очистка воды и солей была описана ранее [7]. Чистота воды проверялась по специальному методу, разработанному одним из нас [9]. Для очистки н-бутилового спирта была сконструирована небольшая перегонная колонка по модели, принятой в лаборатории Б. А. Казанского [10], и специально изготовлена стеклянная насадка Фенске диаметром 2—2,5 мм [11]. В отличие от указанной выше, в нашей колонке все соединения были на стеклянных шлифах и перегонка велась в струе водорода. Запаянные в токе водорода ампулы с н-бутиловым спиртом хранились в темноте и вскрывались только в момент приготовления раствора, который готовился свежий для каждого опыта.

В прибор наливался раствор 3 N KCl + $3 \cdot 10^{-4} N$ $HgCl_2$ и обескислороживался продуванием чистого водорода в течение 4 часов. Отдельно приготовленный раствор 3 N KCl + $3 \cdot 10^{-4} N$ $HgCl_2$ + н-бутиловый спирт помещался в микробюретку, соединенную с прибором и позволяющую добавлять к обескислороженному раствору нужное количество бутилового спирта. Вначале снималась поляризационная кривая в чистом растворе, затем добавлялось нужное количество раствора, содержащего бутиловый спирт, или чистый бутиловый спирт. Раствор после прибавления бутилового спирта быстро перемешивался водородом, после чего производилось снятие поляризационной кривой. Величины потенциалов отнесены к нормальному каломельному электроду.

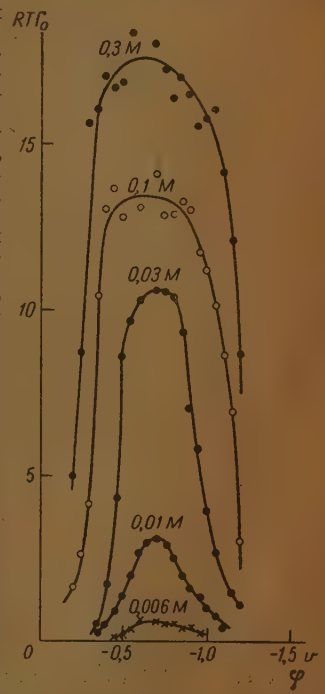


Рис. 1. Зависимость адсорбированного количества н-бутилового спирта от потенциала на границе ртуть — раствор

Весь прибор был помещен в воздушный термостат из плексигласса и все измерения производились при 25° С.

Полученные экспериментальные кривые i — φ, исправленные на ток заряжения, приведены на рис. 2 и 3. Как видно из приведенных кривых, эффект торможения растет с увеличением концентрации н-бутилового спирта лишь до известного предела, затем уменьшается. Судя по величине тока i' при максимальном подавлении, полной остановки движений поверхности в этом случае не происходит.

Для получения необходимых для расчета величин $RT\,\Gamma_0$ (Γ_0— равновесное адсорбированное количество органического вещества по Гиббсу) были сняты электрокапиллярные кривые н-бутилового спирта в 3 N KCl при 25° С. Определение производилось с обычным капиллярным электро-

Таблица 1

Электрокапиллярные кривые 3 N KCl с н-бутиловым спиртом

φ \ C	0	$6\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-2}$	$2{,}1\cdot10^{-2}$	$3{,}0\cdot10^{-2}$	$5{,}1\cdot10^{-2}$	0,1	0,21	0,30
—0,05	351,0								349,1
—0,10	367,0		367,0	367,0	367,1	366,9	367,0	365,1	365,0
—0,15								377,0	376,8
—0,20	388,0	387,9	387,9	388,0	388,0	387,9	387,7	385,9	384,3
—0,25								391,5	387,1
—0,30	402,5	402,3	402,4	402,4	402,5	402,3	401,3	392,6	387,3
—0,35						407,3	402,8	392,8	
—0,40	413,4	413,4	413,3	412,9	412,6	410,8	402,9	392,5	386,8
—0,45		416,7	416,8	416,4	415,1	410,8	402,1	391,9	
—0,50	420,3	419,8	419,8	419,0	415,7	410,3	401,4	391,2	385,6
—0,60	422,4	421,6	419,9	418,5	413,9	408,4	399,3	389,3	383,7
-0,70	420,3	419,6	419,3	415,8	411,5	405,5	396,6	387,0	381,3
—0,80	415,1	414,6	414,1	411,6	407,2	402,4	393,4	384,3	378,5
—0,90	407,6	406,9	406,8	404,4	402,0	398,2	390,4	380,7	375,1
—1,00	397,0	397,1	396,4	396,0	394,4	391,8	385,7	376,4	370,4
—1,10	384,8		384,5	383,7	383,4	382,4	377,8	371,4	365,4
—1,20	370,5			369,9		369,3		364,7	359,5
—1,30	355,1			354,7				351,4	350,6
—1,40	337,2							337,2	335,6
—1,50	317,9								316,8
—1,60	296,8								296,0
—1,70	273,6								

метром. Ячейка с раствором была изолирована от атмосферного воздуха с помощью водяного затвора и помещена в водяной термостат. Для того чтобы избежать улетучивания н-бутилового спирта, в воду, служившую затвором, добавлялся бутиловый спирт в той же концентрации, как и в исследуемом растворе.

Величины $RT\,\Gamma_0$ вычислялись графическим методом из кривых $\Delta\sigma$—C при постоянном φ по формуле Гиббса

$$RT\,\Gamma_0 = \frac{\partial\Delta\sigma}{\partial c}\,c \qquad (11)$$

(где $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma$, σ_0 — поверхностное натяжение раствора 3N KCl, а σ — раствора 3N KCl, содержащего бутиловый спирт) без учета различия между активностями и концентрациями.

В табл. 1 приведены электрокапиллярные кривые, а на рис. 1 — кривые зависимости $RT\,\Gamma_0$ от потенциала. Необходимые для вычисления величины γ_e значения заряда поверхности определялись проведением касательной к электрокапиллярным кривым.

Обсуждение результатов

Как было указано выше [уравнение (10)], торможение движения складывалось в нашем случае из торможения зарядами двойного слоя γ_e и адсорбированными молекулами. Согласно Фрумкину и Левичу

$$\gamma_e = \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}, \qquad (12)$$

где ε — плотность зарядов на границе раздела, а ϰ — электропроводность среды. Так как в наших опытах величина ϰ значительна, то γ_e относительно мало, и основное значение имело торможение, вызванное адсорбцией

астворенных молекул. Фрумкиным и Левичем в работе, посвященной лиянию поверхностно-активных веществ на движение на границе жидких ред [2], было показано, что в случае, когда скорость установления адорбционного равновесия определяется объемной диффузией,

$$\gamma_a = \frac{2RT\,\Gamma_0^2\delta'}{Drc}, \tag{13}$$

де c — концентрация адсорбирующегося вещества в молях на миллилитр, δ' — толщина диффузионного слоя.

Величина δ' определяется соотношением

$$j_n = D\frac{\Delta c}{\delta'},$$

де j_n — количество вещества, диффундирующего к единице поверхности одну секунду при данном режиме размешивания, а Δc — разность онцентраций между серединой раствора и точкой вблизи поверхности. Величина δ', естественно, зависит от режима движения жидкости; кроме ого, как показали Левич [12] и Левич и Мейман она зависит также т коэффициента диффузии D и от отношения Δc к исходной концентрации данной точке и в других точках поверхности. В этой работе мы пренерегли, как это всегда делалось в рамках классической теории диффуионного слоя Нернста, этой зависимостью, т. е. принимали, что величину δ' ри данном режиме движения можно рассматривать как постоянную, е зависящую ни от свойств диффундирующего вещества, ни от величины иффузионного потока в различных точках поверхности. При этом упроающем допущении величина δ', очевидно, может быть вычислена из илы электрического тока, текущего на каплю i', по уравнению

$$\delta' = \frac{4\pi r^2 D'c'nF}{i'}, \tag{14}$$

де D' и c' коэффициент диффузии и концентрация ионов ртути. Для дальейшего расчета удобнее ввести величину δ_0 — толщину диффузионного лоя при отсутствии торможения. Очевидно

$$\delta_0 = \frac{i'}{i}\delta' = \frac{4\pi r^2 D'c'nF}{i}. \tag{14a}$$

Подобным же образом обозначим через $(\gamma_a)_0$ величину γ_a, соответствуюую δ_0, т. е.

$$(\gamma_a)_0 = \gamma_a\frac{i'}{i} = \frac{2RT\,\Gamma_0^2\delta_0}{Drc}. \tag{13a}$$

Как видно из уравнений (11), (13а) и (14а), величина $(\gamma_a)_0$ может быть вычислена из опытных данных. Нужно, однако, заметить, что при этом расчете мы делали еще одно упрощение. А именно, отношения $\frac{\delta_0}{r}$ в уравнении (13а) и $\frac{r^2}{i}$ в уравнении (14а) изменяются в процессе роста капли. Так как закон этого изменения не был нами определен, то мы пользовались при вычислении δ_0 и $(\gamma_a)_0$ значениями r, относящимися к моменту отрыва капли, и средним значением i, которое определялось, как обычно, по усредненному отклонению гальванометра. Вероятно правильнее было бы вводить в уравнение (14а) не среднюю, а максимальную величину силы тока в момент отрыва капли, которая нами, однако, не определялась. Как показывает более детальный разбор, совокупность этих допущений приводит к тому, что использованное нами значение $(\gamma_a)_0$ должно несколько превышать истинное. При вычислении $(\gamma_a)_0$ по уравнению (13а) были использованы значения $RT\,\Gamma_0$, полученные нами из электрокапиллярных данных; коэффициент диффузии бутилового спирта был взят из работы Товерта [13]. Пересчитанный на 25°, он равнялся $0{,}94\times10^{-5}$ см²/сек.

Величина r—радиус капли в момент отрыва—равнялась 0,062 см. Величина γ_e, как указано выше, определялась по уравнению (12). Наконец, значения μ и μ' брались по табличным данным.

Вычислив значение γ_c и $(\gamma_a)_0$ можно найти величину i'.

Для нахождения i' мы пользовались методом последовательного приближения, написав для этого два соотношения:

$$\frac{i'}{i} = \sqrt{\frac{1 + A\left(\frac{i_r}{i}\right)^2}{1 + A}} \tag{15}$$

и

$$A = \frac{(\gamma_a)_0}{2\mu + 3\mu'} : \frac{i'}{i} + \frac{\gamma_e}{2\mu + 3\mu'}, \tag{16}$$

которые получаются из уравнений (9), (10), (12) и (13а).

При данном $(\gamma_a)_0$, вычисленном из электрокапиллярных кривых, подставляя произвольное правдоподобное значение i в формулу (16), находим величину A и, подставив ее в (15), находим некоторое значение i'. Найденную величину i' снова подставляем в формулу (16), а найденное значение A вновь в формулу (15). Так поступаем до тех пор, пока последовательные приближения не станут получать значения, отличающиеся друг от друга в пределах обычной ошибки эксперимента.

Таблица 2

	$RT\,\Gamma_0$					$\varepsilon \cdot 10^4$ кул/см²				
	0,006	0,011	0,03	0,1	0,3	0,006	0,011	0,03	0,1	0,3
—0,10					2,0	30	30	30	29	26
—0,15				1,3	3,0					
—0,20				1,6	5,0	18,0	18,0	18,0	17,5	10,0
—0,25				2,7	8,7		15,0	15,0	13,8	1,0
—0,30		0,1	0,1	4,2	12,5	13,0	12,5	12,3	6,0	— 0,2
—0,35		0,3	0,5	10,4			10,5	10,0	2,0	— 0,8
—0,40		0,5	1,7	12,6	16,7	8,9	8,8	6,0	— 0,4	— 1,2
—0,45		0,9	4,3				5,0	2,0	— 1,4	— 1,6
—0,50	0,2	1,4	8,6	13,3	17,3	3,9	2,0	— 1,2	— 1,7	— 1,9
—0,55		2,0	9,6							
—0,60	0,55	2,6	10,3	13,4	17,4	— 0,1	— 0,4	— 2,0	— 2,3	— 2,3
—0,70	0,6	3,1	10,6	13,4	17,5	— 3,4	— 3,5	— 3,4	— 3,0	— 2,4
—0,80	0,5	2,6	9,4	13,2		— 6,7	— 5,8	— 5,5	— 3,0	— 3,0
—0,90	0,4	1,6	7,0	12,5	16,6	— 8,8	— 8,8	— 7,5	— 3,2	— 4,3
—1,00	0,2	1,0	3,9	11,2		—11,0	—11,0	— 9,9	— 6,0	— 4,7
—1,10	0,1	0,5	2,0	8,6	14,1	—13,0	—13,0	—12,0	—11,0	— 5,0
—1,20		0,2	1,1	3,0	8,6	—15,0	—15,0	—15,0	—14,0	— 7,0
—1,30			0,7	1,3	2,0	—17,0	—17,0	—17,0	—16,0	—12,0
—1,40			0,5	0,7		—19,0	—19,0	—19,0	—18,5	—16,5
—1,50			0,3	0,5		—20,0	—20,0	—20,0	—20,0	—19,7
—1,60						—23,0	—23,0	—23,0	—23,0	—22
—1,70										

Проделав такие вычисления для всех рассматриваемых концентраций н-бутилового спирта и потенциалов поляризационной кривой при двух значительно отличающихся скоростях вытекания, а следовательно, и тангенциального движения поверхности капли (давление ртути 270 и 850 мм), мы получили две серии кривых, приведенных вместе с экспериментальными кривыми на рис. 2 и 3. В табл. 2 даны значения $RT\,\Gamma_0$ и ε, которые были использованы при этих расчетах. Величины δ_0 для 270 и 850 мм были $2{,}74 \cdot 10^{-3}$ и $0{,}92 \cdot 10^{-3}$.

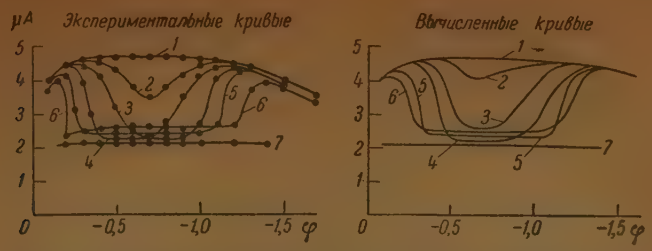


Рис. 2. Экспериментальные и вычисленные поляризационные кривые в растворе 3 N KCl + $3 \cdot 10^{-4}$ N $HgCl_2$ в присутствии н-бутилового спирта

1—чистый раствор; 2—то же + $6 \cdot 10^{-3}$ M C_4H_9OH; 3— + 0,01 M C_4H_9OH; 4— + 0,03 M C_4H_9OH; 5— + 0,1 M C_4H_9OH; 6— + 0,3 M C_4H_9OH и 7—поляризационная кривая при полном торможении тангенциальных движений поверхности 0,01% раствором желатины. Давление ртути 270 мм

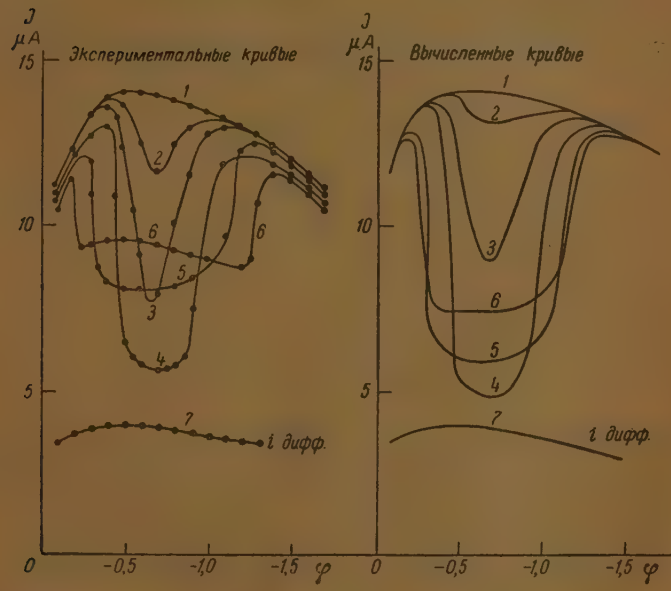


Рис. 3. Экспериментальные и вычисленные поляризационные кривые в растворе 3 N KCl + $3 \cdot 10^{-4}$ N $HgCl_2$ в присутствии н-бутилового спирта

1—чистый раствор; 2—то же + $6 \cdot 10^{-3}$ C_4H_9OH; 3 — + 0,01 M C_4H_9OH; 4— + 0,03 M C_4H_9OH; 5 — + 0,1 M C_4H_9OH; 6— + 0,3 M C_4H_9OH и 7—поляризационная кривая при полном торможении тангенциальных движений поверхности 0,01% раствором желатины. Давление ртути 850 мм

Как видно, в обоих случаях общий характер кривых одинаков. Наи-
льшее торможение наблюдается при концентрации н-бутилового спирта
,03 M. При более детальном рассмотрении можно, однако, заметить не-
которые различия между теоретическими и опытными кривыми. А именно,
ри малых концентрациях н-бутилового спирта наблюдаемое торможение
начительно больше вычисленного. При больших концентрациях, наобо-
от, оно несколько меньше. Область потенциалов, при которых наблю-
дается торможение, несколько шире в случае экспериментальных кривых.
сли учесть все неточности, связанные, например, с методом графического

определения Γ_0 (входящего в выражение для $(\gamma_a)_0$ в квадрате), и то обстоятельство, что в расчете не были использованы произвольные постоянные, совпадение вычисленных кривых при разных скоростях движения поверхности с экспериментальными следует признать удовлетворительным. Это позволяет утверждать, что в рассмотренном случае скорость установления адсорбционного равновесия определяется скоростью объемной диффузии.

Качественно этот вывод подтверждается зависимостью величины торможения от скорости тангенциального движения, так как только в том случае, когда медленной стадией является объемная диффузия, в выражение для γ_a через δ входит скорость движения поверхности. В полном согласии с теорией опытные кривые обнаруживают максимум торможения при концентрации н-бутилового спирта, равной 0,03 M. Появление максимума на $\gamma - c$ кривых возможно, если торможение определяется скоростью диффузии или самим процессом адсорбции, если скорость адсорбции не зависит от степени заполнения поверхности. В других случаях γ_a монотонно растет с концентрацией. Для того чтобы величина торможения определялась скоростью диффузии, а не самого процесса адсорбции, необходимо, чтобы время установления адсорбционного равновесия при постоянной концентрации было достаточно мало. А именно, как показали Фрумкин и Левич [2], τ_A должно быть меньше, чем

$$\frac{\Gamma_0 \delta' \left(1 - \frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}\right)}{DC},$$

где Γ_∞ — значение Γ_0 при полном покрытии поверхности. При малых заполнениях

$$1 - \frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty} \sim 1.$$

В случае н-бутилового спирта при $\Gamma_0 = 1 \cdot 10^{-10}$ $c_0 = 1{,}2 \cdot 10^{-5}$, откуда

$$\tau_A < \frac{10^{-10} \cdot 10^{-3}}{10^{-5} \cdot 1{,}2 \cdot 10^{-5}} \sim 10^{-3}.$$

Приблизительное согласие наблюденных торможений с вычисленными в предположении о диффузионной кинетике показывает, что дополнительного торможения, связанного с медленностью самого адсорбционного процесса, не существует, т. е., что время τ_A действительно меньше 10^{-3} сек. Если адсорбция, согласно обычному представлению лэнгмюровской кинетики, происходит только на свободной части поверхности, то при увеличении концентрации адсорбционное торможение монотонно возрастает, в то время как диффузионное проходит через максимум и затем начинает убывать; иными словами, относительное значение адсорбционного торможения должно возрастать.

При осуществленной пока точности измерений, в особенности определении величин Γ, обнаружить на опыте этот эффект не удалось.

Выводы

Исследовано торможение тангенциальных движений поверхности ртутной капли при вытекании в растворах н-бутилового спирта в зависимости от концентрации спирта и потенциала капли.

Измерены электрокапиллярные кривые этих растворов и вычислены количества адсорбированного спирта при разных потенциалах. На основании этих величин вычислены поляризационные кривые в предположении, что процесс торможения определяется скоростью объемной диффузии н-бутилового спирта в растворе.

Удовлетворительное совпадение вычисленных кривых с экспериментальными показало, что процесс торможения и бутиловым спиртом в основном определяется скоростью объемной диффузии.

Показано, что исследование процесса торможения может быть использовано для суждения о скорости самого процесса адсорбции.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
11. X. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Крюкова, Журн. физ. хим., 20, 1179, 1946.
2. А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич, Журн. физ. хим., 21, 1183, 1947.
3. D. Ilkovič, Collect. Czech. Chem. Communication, 6, 489, 1934; McGillavry a. Rideal, Rec. trav. chim. Pay-Bas, 56, 1013, 1937.
4. В. Г. Левич, Журн. физ. хим., 21, 721, 1948.
5. А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич, Журн. физ. хим., 21, 1135, 1947.
6. А. Н. Фрумкин, Юбилейный сборник, посвященный 30-летию Великой Октябрьской социалистической революции. Изд. АН СССР, 512, 1947; А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич, Журн. физ. хим., 21, 953, 1947.
7. Т. А. Крюкова и Б. Н. Кабанов, Журн. физ. хим., 15, 475, 1941.
8. Т. А. Крюкова и Б. Н. Кабанов, ЖОХ, 15, 294, 1945.
9. Т. А. Крюкова, Заводская лаборатория, № 7, 767, 1948.
10. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман и О. Д. Стерликова, ЖОХ, 13, 126, 1943.
11. Т. А. Крюкова, Заводская лаборатория, 768, 1947.
12. В. Г. Левич, Журн. физ. хим., 18, 335, 1944.
13. M. J. Thovert, Compt. Rend., 135, 579, 1901.

РЕАКЦИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

З. А. Иофа, Я. Б. Шимшелевич и Е. П. Андреева

Реакция восстановления кислорода является одной из наиболее распространенных элементарных реакций. Она играет важную роль во многих электрохимических процессах: при коррозии металлов в присутствии кислорода воздуха, в элементах воздушной деполяризации и др. Поэтому она служила предметом изучения многих авторов. Давно было показано [1], что при определенных условиях восстановление кислорода протекает через промежуточное образование перекиси водорода. Об этом убедительно свидетельствует факт образования двух волн почти одинаковой высоты на полярографических кривых, снятых в электролите, содержащем кислород.

Однако до настоящего времени нельзя считать механизм реакции электрохимического восстановления кислорода даже на ртутном электроде в какой-либо мере выясненным.

Имеющиеся в литературе соображения об этом механизме разноречивы. Из-за отсутствия достаточного опытного материала нет возможности сделать однозначный выбор из предложенных схем.

Гейровский и Витек [2] считают, что реакция протекает по следующим ступеням:

$$O_2 + 2e^- \rightarrow O_2^{2-} \qquad O_2^{2-} + 2e^- \rightarrow 2O^{2-}$$

$$O_2^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 \qquad O^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O.$$

Кольтгофф и Лингейн [3] дают уравнения для кислых растворов:

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \text{ и } O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$$

и для щелочных:

$$O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2O_2 + 2OH^- \text{ и } O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$$

Габер и Вейс [4], а затем Латимер [5], исходя из термодинамических данных, дают для кислых растворов:

$$O_2 + H^+ + e^- \rightarrow HO_2$$

$$HO_2 + H^+ + e^- \rightarrow H_2O_2 \text{ и } H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$$

и для щелочных

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$$

$$O_2^- + H_2O + e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$$

$$HO^-_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-,$$

причем за наиболее медленную стадию, определяющую скорость всего процесса, авторы принимают первую из написанных реакций.

П. Д. Томашов [6] предполагает, что восстановление кислорода происходит через следующие стадии:

$$O_2 \rightarrow 2O$$

$$O + e^- \rightarrow O^-$$

$$O^- + e^- \rightarrow O^{2-}$$

$$O^{2-} + H_2O \rightarrow 2OH^-,$$

причем наиболее медленной считается вторая стадия.

Из работы Глесстона и Хиклинга [7] для щелочных растворов вытекает прохождение процесса через следующие ступени:

$$O_2 \rightarrow 2O \qquad H_2O_2 \rightarrow 2OH$$
$$O + H_2O \rightarrow H_2O_2 \qquad OH + e^- \rightarrow OH^-.$$

В последних работах Вейс [8] реакцию восстановления кислорода в кислой среде представляет в виде следующих трех ступеней:

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$$
$$O_2 + H^+ \rightarrow HO_2$$
$$HO_2 + H^+ + e^- \rightarrow H_2O_2.$$

Кольтгофф и Лингейн в своем справочнике по полярографии указывают, что потенциал полуволны обеих стадий восстановления кислорода в пределах от 1 до 10 pH не зависит от pH, в то же время они дают уравнение реакции, из которого следует, что скорость ее должна зависеть от изменения концентрации ионов водорода. Однако полярографический метод, заключающийся в снятии кривых концентрационной поляризации, не может считаться достаточным для такого рода исследований.

Чтобы продвинуть вопрос о выяснении механизма реакции электрохимического восстановления кислорода, ограничиваясь лишь ртутным кислородом, необходимо иметь достоверные опытные данные о зависимости потенциала ртутного электрода, на котором протекает эта реакция, от плотности тока и концентрации компонентов, могущих участвовать в отдельных ее стадиях.

В основном именно эту цель и преследует настоящая работа.

Описание прибора и метода исследования

Бо́льшая часть опытов по электрохимическому изучению описываемой здесь реакции проводилась в приборе с электродом из сменяемой ртутной капли. Схематический эскиз прибора показан на рис. 1. Основной частью прибора является ртутный катод *к*, обновляемый выпусканием ртути из резервуара *б* посредством микрокрана *в*. Сбрасываемые капли образуют добавочный катод *г*, который во время опытов находится под небольшой поляризацией для предохранения от окисления ртути, остающейся в приборе. Ток к нему подводится при помощи контакта *д* и общего анода *а*.

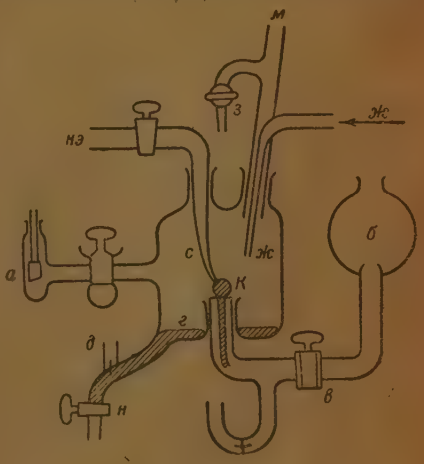


Рис. 1

Потенциал катода — капли измерялся по отношению к каломельному электроду *нэ*, соединенному через насыщенный раствор KCl и сифон, оканчивающийся капилляром *с* вблизи измеряемого электрода. Размер капли, представляющей собой эллипсоид вращения, измерялся с помощью горизонтального микроскопа с окулярмикрометром. Площадь, вычисляемая из этих размеров, равнялась от 0,1 до 0,15 см².

Применяемая для опытов ртуть, вода и серная кислота тщательно очищались и многократно перегонялись, соли перекристаллизовывались и затем прокаливались для освобождения от органических веществ. Щелочь готовилась разложением в чистой воде электролитически приготовленной амальгамы.

Раствор до опыта и во время его проведения насыщался кислородом (или смесью, содержащей кислород в различных отношениях с азотом или водородом). Кислород получался электролизом из щелочных растворов. Азот из бомбы очищался пропусканием через печь с медными стружками, промывался, сушился и вымораживался в ловушке с жидким воздухом.

Газовая смесь поступала в измерительную ячейку через трубку *жж* и выпускалась через трубку *з*.

В опытах с электролитом, содержащим перекись водорода, во избежание изменения концентрации последней и появления растворенного кислорода, электролит также сменялся или протекал из резервуара (на рисунке не показанного) через трубку

м и выпускался через кран *н*. Опыты проводились в воздушном термостате при температуре, равной 20±1°.

Часть опытов по изучению первой стадии реакции — восстановления кислорода до перекиси водорода — проводилась в приборе с большим стационарным ртутным электродом (с площадью около 4 см²). Потенциалы катода, измеренные компенсационным методом при помощи чувствительного нуль-гальванометра, даны по отношению потенциала 1 *N* водородного электрода.

В качестве основного электролита был избран раствор сульфата натрия в 0,5—0,6 *N* концентрации с добавлением серной кислоты, едкого натра или перекиси водорода в различных концентрациях. pH растворов определялось при помощи водородного электрода.

Результаты опытов по изучению первой стадии восстановления кислорода

На рис. 2 показаны кривые зависимости потенциала электрода φ от логарифма плотности тока $\lg i$ для восстановления кислорода до перекиси водорода в кислых и щелочных растворах, насыщенных чистым кислородом при атмосферном давлении.

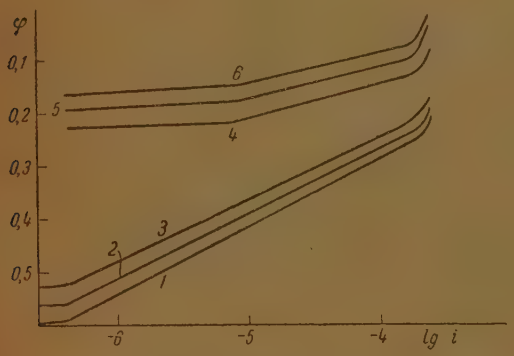


Рис. 2. Кривые зависимости потенциала ртутного катода от логарифма плотности тока в кислых и щелочных растворах для процесса восстановления кислорода. *1*—1,15 pH, *2*— 2,32 pH, *3* — 3,36 pH, *4*—9,5 pH, *5*—11,6 pH, *6*—12,55 pH

Из рис. 2 видно, что на определенном участке кривой наблюдается линейная зависимость между φ и $\lg i$.

При низких значениях плотности тока (в кислых растворах при $i = 3{,}5 \cdot 10^{-7}$) потенциал принимает постоянное значение, не зависящее от плотности тока, что связано с окислением ртути и установлением ртутно-окисного потенциала. В щелочных растворах окисление ртути происходит легче, поэтому переход к постоянному значению потенциала наступает при больших значениях плотности тока ($i = 8 \cdot 10^{-6}$) и область прямолинейной зависимости φ от $\lg i$ сокращается.

При плотности тока, равной примерно $2 \cdot 10^{-4}$ А/см², происходит подъем поляризационной кривой, связанный с концентрационной поляризацией по кислороду (концентрация которого в растворе при атмосферном давлении порядка $1{,}25 \cdot 10^{-3}$ м/л).

Коэффициент наклона прямой φ — $\lg i$ в кислых растворах несколько уменьшается с увеличением pH и колеблется в пределах 0,115—0,130 V.

В щелочных растворах этот коэффициент наклона прямой равен 0,050—0,060, т. е. примерно в два раза меньше, чем в кислых растворах.

Из рис. 2 видно также, что при одинаковых скоростях электрохимического процесса ($i = \text{const}$) потенциал зависит от концентрации ионов водорода в растворе. Из этих данных нельзя еще дать полной зависимости потенциала электрода от pH, так как измерения зависимости φ от $\lg i$ были проведены лишь для крайней кислой и щелочной области, однако из кривых рис. 2 можно видеть, что для измеренных областей $-\left(\frac{d\varphi}{d\,\text{pH}}\right)$ порядка 0,020—0,030V.

Для характеристики этой стадии процесса восстановления кислорода представляет интерес исследовать влияние концентрации кислорода в растворе на скорость этой реакции, причем для парциальных давлений в пределах одной атмосферы можно принять, что концентрация кислорода в растворе пропорциональна давлению кислорода в газовой фазе.

На рис. 3 приведены кривые $\varphi - \lg i$, снятые в растворе сульфата натрия, подкисленном серной кислотой до 0,1 N концентрации, при пропускании через него газовой смеси с парциальным давлением кислорода от 0,036 до 1 атм. Кислород был смешан с азотом и (в отдельных опытах) с водородом. Эти опыты показали, что замена азота водородом не оказывает заметного влияния ни на величину потенциала электрода, ни на форму кривой поляризации.

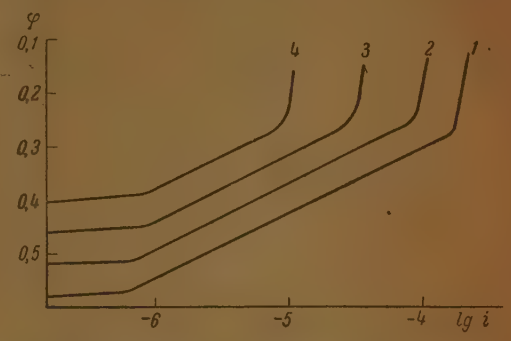


Рис. 3. Кривые зависимости потенциала катода от логарифма плотности тока при восстановлении кислорода с различным его содержанием в газовой фазе: 1—100%, 2—33,3%, 3—10,1%, 4—3,6%

Из кривых рис. 3 видно, что с уменьшением концентрации кислорода в растворе при постоянной плотности тока потенциал сдвигается в отрицательную сторону, переход в область концентрационной поляризации, естественно, начинается при меньших плотностях тока, коэффициент наклона прямых при этом не изменяется.

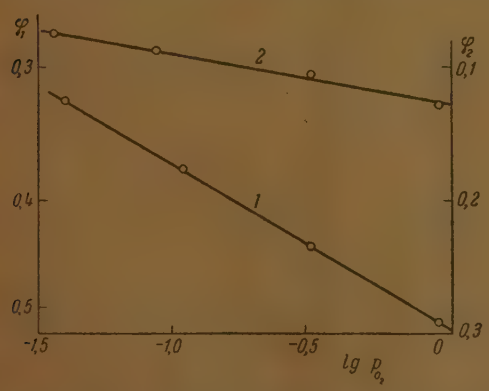


Рис. 4. Зависимость потенциала восстановления кислорода от логарифма его парциального давления. 1 — в кислом, 2— в щелочном растворе

На рис. 4 дана зависимость потенциала электрода от парциального давления кислорода в газовой фазе при $i = \text{const}$ для кислых и щелочных растворов в виде кривых $\varphi - \lg P_{O_2}$. Из этого рисунка видно, что в кислых растворах, равно как и в щелочных, потенциал является линейной функцией от логарифма парциального давления кислорода, причем для кислых растворов коэффициент $\frac{d\varphi}{d \lg P_{O_2}} = 0{,}116\ \text{V}$; в щелочных растворах он примерно в два раза меньше.

Из того факта, что коэффициенты перед логарифмом плотности тока и перед логарифмом концентрации кислорода равны между собой, следует, что реакция эта первого порядка по кислороду.

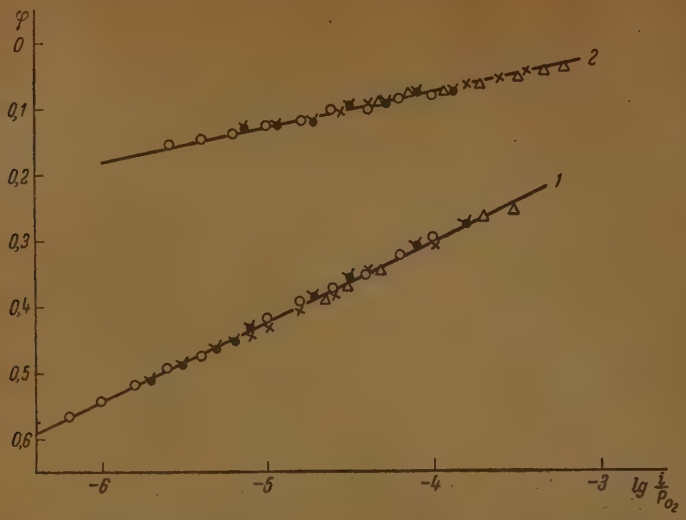


Рис. 5. Зависимость φ — $\lg i/P_{O_2}$. *1*— в кислом, *2*— в щелочном растворе. Парциальное давление кислорода в газовой фазе: ○ —1 атм ▽—0,33, × —0,1, △—0,036 атм

На рис. 5 приведены результаты опытов по восстановлению кислорода в подкисленных и подщелоченных растворах в координатах $\varphi - \lg \frac{i}{P_{O_2}}$. Из рисунка видно, что опытные данные (точки) достаточно хорошо располагаются вблизи соответствующих прямых, уравнение прямой в подкисленных растворах (0,1 *N* H_2SO_4, $t = 20°$) имеет следующий вид:

$$\varphi = a - 0{,}116 \lg \frac{i}{P_{O_2}}, \qquad (1)$$

где $a = -0{,}155$ V; P_{O_2} выражено в атмосферах.

Для щелочных растворов коэффициент перед логарифмом $\frac{i}{P_{O_2}}$, как указано было выше, примерно в два раза меньше.

Результаты опытов по изучению электрохимического восстановления перекиси водорода

При дальнейшей поляризации ртутного катода после прохождения области, отвечающей концентрационной поляризации по кислороду, кривая φ — $\lg i$ вновь переходит в прямую, соответствующую второй стадии восстановления кислорода — восстановлению промежуточно образующейся перекиси водорода в воду. Эти кривые показаны на рис. 6. Они были сняты в растворах сульфата натрия с добавлением серной кислоты до 0,12 *N* концентрации, освобожденных от кислорода продуванием очищенного азота, но с добавлением перекиси водорода в различных концентрациях. Кривая *1* относится к раствору, содержащему перекиси водорода 0,004, *2*—0,026, *3*—0,115, *4*—0,6 экв./л.

Как видно из рис. 7, на участке, ограниченном с одной стороны областью концентрационной поляризации по кислороду, а с другой — по перекиси водорода, зависимость является линейной. Коэффициент наклона прямых значительно больше, чем в случае первой ступени восстановления кислорода (примерно в 2,5 раза), и составляет величину от 0,280 до 0,300 V.

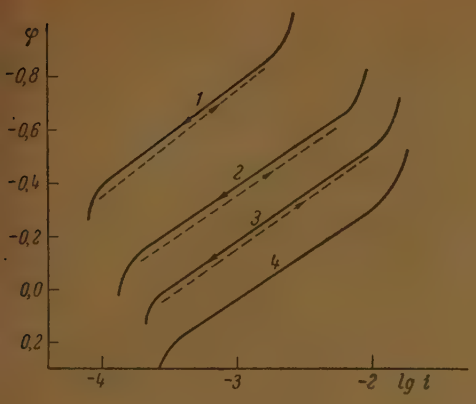


Рис. 6. Зависимость φ — lg *i* для процесса восстановления перекиси водорода в воду в подкисленных растворах. Концентрация H_2O_2 : *1*—0,004, *2*—0,046, *3*—0,115, *4*—0,6 *N*

В щелочных растворах коэффициент $\frac{d\varphi}{d \lg i}$ еще выше и достигает величины, равной 0,500 V.

Резко выражено влияние на потенциал электрода изменения концентрации перекиси водорода. С увеличением концентрации перекиси водорода прямая сдвигается параллельно самой себе в сторону положительных потенциалов. Коэффициент $\frac{d\varphi}{d \lg [H_2O_2]} = 0{,}300$ V, т. е. абсолютное значение его того же порядка, что и для зависимости от плотности тока.

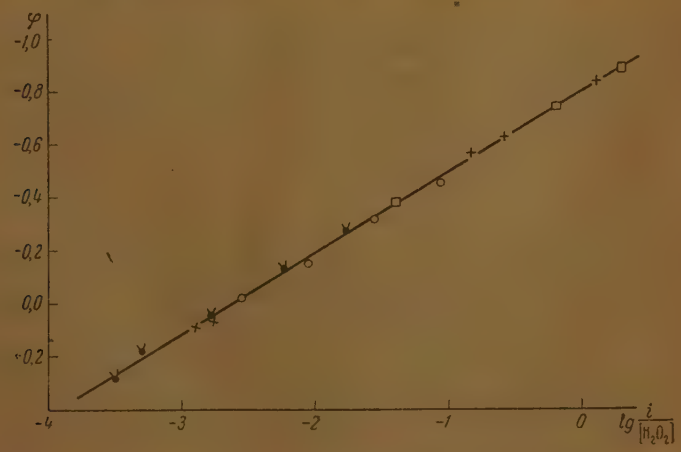


Рис. 7. Зависимость φ — lg $i/[H_2O_2]$ в подкисленных растворах. Концентрация H_2O_2 : ▽ — 0,6, ○ — 0,115, □ — 0,026, × — 0,004 *N*. **Концентрация H_2SO_4=0,12 *N***

На рис. 7 результаты опытов показаны в виде зависимости φ от $\lg \frac{i}{[H_2O_2]}$ в подкисленных растворах сульфата натрия с различным содержанием пе-

рекиси водорода. Как видно из этого рисунка, опытные точки достаточно хорошо в этих координатах воспроизводят прямую, уравнение которой (в 0,12 N растворе $H_2SO_4 + 0{,}5\ N\ Na_2SO_4$):

$$\varphi = a - 0{,}300 \lg \frac{i}{[H_2O_2]}, \qquad (2)$$

где $a = -0{,}800$ V.

Изменение концентрации ионов водорода также оказывает влияние на потенциал и на скорость этого процесса. При увеличении кислотности раствора (при постоянной концентрации перекиси водорода и при постоянной плотности тока) потенциал сдвигается в положительную сторону, причем $\frac{d\varphi}{d \lg [H^+]} = 0{,}116$ V. В щелочных растворах этот коэффициент меньше.

При продолжении прямой $\varphi - \lg i$ для реакции восстановления H_2O_2 в сторону больших плотностей тока последняя имеет изгиб при переходе в область концентрационной поляризации по перекиси водорода, причем, как видно из рис. 6, этот переход происходит при плотности тока, тем более низкой, чем меньше концентрация перекиси водорода в растворе. Затем эта кривая вновь переходит в прямую, определяющую собой процесс разряда ионов водорода на ртутном катоде в кислых растворах или образование амальгамы — в щелочных растворах.

Для проверки и подтверждения некоторых описанных выше результатов были проведены опыты восстановления кислорода на капельном ртутном электроде полярографическим методом.

Для этих опытов применялись растворы сульфата натрия, подкисленные и подщелоченные. Перед опытом они насыщались воздухом, очищенным от пыли и от углекислоты.

Полученные кривые концентрационной поляризации показали две волны почти равной величины, одна из которых отражает процесс восстановления кислорода до перекиси водорода, а вторая — перекиси водорода до воды.

Величина предельного тока для первой, наиболее четко выраженной волны совпадает с вычисленной по уравнению Ильковича (принимая для коэффициента диффузии величину, равную $2{,}0 \cdot 10^{-5}$ см²/сек).

Из наклона касательной к точке перегиба кривых концентрационной поляризации можно было приближенно вычислить по формуле $b = \frac{id}{4}\left(\frac{di}{d\varphi}\right)^{-1}$ коэффициент b перед логарифмом $\frac{i}{P_{O_2}}$ и $\frac{i}{[H_2O_2]}$ в уравнении для потенциала восстановления кислорода до перекиси водорода и последней до воды.

Эти коэффициенты, как для первой, так и для второй стадии оказались очень близкими к тем, которые были получены прямыми измерениями на стационарном ртутном электроде, а именно равнялись от 0,130 до 0,115 для кислых растворов и около 0,050 V — для щелочных.

Для второй стадии процесса — реакции восстановления перекиси в воду — коэффициенты эти на капельном электроде, вычисленные из кривой концентрационной поляризации, оказались несколько ниже, чем на стационарном электроде, а именно: для кислых растворов около 0,260 и для щелочных около 0,400 V.

Обсуждение результатов

Результаты проведенных опытов еще не могут служить достаточной основой для установления механизма реакции восстановления кислорода на ртутном электроде, но все же позволяют вынести некоторое суждение

пригодности того или другого возможного механизма протекания этой реакции.

Из приведенных выше результатов опытов, как равно из полярографических кривых, с несомненностью вытекает, что восстановление кислорода на ртути протекает в две стадии через промежуточное образование перекиси водорода.

Из измеренных значений потенциала электрода можно вычислить величину перенапряжения при протекании каждой из этих стадий, если сделать перерасчет этих потенциалов по отношению к потенциалу электрода, обратимому для данной реакции, в том же растворе электролита. Такой расчет для процесса восстановления кислорода до перекиси водорода дает для перенапряжения в кислых растворах высокие значения, что указывает на то, что процесс этот требует значительной энергии активации. В щелочных растворах перенапряжение значительно ниже.

Например, если принять для нормального потенциала реакции восстановления кислорода до перекиси водорода в кислой среде величину 0,682V, в щелочной = —0,076 V*, то для перенапряжения при $i = 1$, исходя из полученных в этой работе данных, получим величину 0,83 V в 1 N кислоте и 0,05 V — в 1 N щелочи.

Очень высокое перенапряжение устанавливается при восстановлении на ртутном катоде перекиси водорода в воду. После соответствующего пересчета измеренных значений потенциала для этой стадии реакции к потенциалу обратимого электрода в том же растворе электролита для реакции: $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$, для которой $\varphi^\circ = 1{,}77$ V, получим для перенапряжения величину порядка 2,4 V, т. е. значительно более высокую, чем для обычно встречающихся электрохимических реакций.

С большой долей вероятности можно предполагать, что каждая из указанных двух стадий восстановления кислорода представляет собой несколько реакций, протекающих последовательно, а может быть и одновременно. Это предположение вытекает из малой вероятности одновременного соударения в одном акте более двух частиц. С этой точки зрения, в частности, мало вероятен механизм, предложенный Кольтгоффом и Линдейном для кислых растворов:

$$O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- = H_2O_2, \qquad (а)$$

и более вероятен механизм реакции, высказанный Габером и Вейсом, а затем Латимером:

$$\begin{aligned} O_2 + H^+ + e^- &= HO_2 \\ HO_2 + H^+ + e^- &= H_2O_2, \end{aligned} \qquad (б)$$

принимающих, что первая из этих двух реакций определяет скорость образования перекиси водорода.

Посмотрим, как согласуются полученные на опыте данные с требованием этих и других возможных механизмов реакции.

Если трактовать замедленную стадию реакции с точки зрения электрохимической кинетики, т. е. считать, что на энергию активации этой реакции оказывает влияние электрическое поле двойного слоя электрода, то для скорости электрохимического процесса (а):

$$i = k\,[O_2]\,[H^+]^2\,e^{-\frac{2\alpha\varphi F}{RT}}, \qquad (3)$$

* Указанный выше, вычисленный из термодинамических данных [5] обратимый перекисно-кислородный потенциал частично реализован на угольном электроде [9], однако обратимый электрод для процесса $H_2O_2 \rightleftarrows H_2O$ не реализован.

а в случае реакции (б):

$$i = k\,[O_2]\,[H^+]\,e^{-\frac{\alpha\varphi F}{RT}} \tag{4}$$

и для потенциала электрода соответственно:

$$\varphi = a - \frac{RT}{2\,\alpha F}\ln i + \frac{RT}{2\,\alpha F}\ln\,[O_2] + \frac{RT}{\alpha F}\ln\,[H^+] \tag{5}$$

и

$$\varphi = a - \frac{RT}{\alpha F}\ln i + \frac{RT}{\alpha F}\ln\,[O_2] + \frac{RT}{\alpha F}\ln\,[H^+]. \tag{6}$$

Так как для коэффициента перед логарифмом плотности тока в кислых растворах опыт дает величину, равную 0,116 V, то в уравнении (6) $\alpha = 0{,}5$. Для остальных двух членов в этом уравнении для коэффициента перед логарифмами мы должны ожидать ту же величину, т. е. 0,116. Однако в действительности для коэффициента $\frac{d\varphi}{d\lg H^+}$ опыт дает примерно 0,025, т. е. величину, значительно меньшую.

Уравнение (5) еще меньше согласуется с опытом. Чтобы оправдать опытное значение $\frac{d\varphi}{d\lg i}$ и $\frac{d\varphi}{d\lg\,[O_2]}$, равное 0,116, уравнение это требует для коэффициента α величину, в два раза меньшую, т. е. $\alpha = 0{,}25$, тогда для зависимости φ от концентрации ионов водорода $\frac{d\varphi}{d\lg H^+}$ получим значение 0,232, во много раз превышающее опытную величину.

Исходя из ряда соображений, можно было принять за определяющую скорость наиболее простую реакцию, а именно реакцию ионизации молекулы кислорода, т. е. взаимодействие на электроде молекулы кислорода с электроном.

Из энергетических соображений наиболее вероятным является образование однозарядного отрицательного иона из молекулы кислорода:

$$O_2 + e^- = O_2^-. \tag{в}$$

В последней работе Вейс [8] приходит к выводу о возможности для первой ступени восстановления кислорода образования этого иона.

Менее вероятна схема Витека, а также Глесстона и Хиклинга, принимающих за наиболее медленную реакцию образование ионов кислорода из молекулы с двумя отрицательными зарядами, а тем более схема Хора, принимающего последовательную ионизацию адсорбированных атомов кислорода.

Если принять реакцию (в) за наиболее медленную, то для скорости электрохимического процесса восстановления кислорода до перекиси водорода получим уравнение:

$$i = k\,[O_2]\,e^{-\frac{\alpha\varphi F}{RT}} \tag{7}$$

и для потенциала, принимая $\alpha = 0{,}5$:

$$\varphi = a - 0{,}116\lg i + 0{,}116\lg\,[O_2]. \tag{8}$$

Мономолекулярный характер этой реакции согласуется с опытом, однако независимость потенциала от концентрации ионов водорода при постоянной плотности тока, вытекающая из этого уравнения, расходится с опытом, хотя наблюдаемое на опыте изменение потенциала с pH и невелико. Полученные на опыте результаты по влиянию pH лежат между теми, которые вытекают из уравнений (6) и (8).

Исходя из того, что восстановление кислорода на ртутном электроде ротекает по уравнению первого порядка относительно кислорода, можно делать вывод о том, что поверхностная концентрация кислорода на элекроде пропорциональна объемной и, следовательно, адсорбция его на ртутом катоде мала.

В щелочных растворах коэффициент перед логарифмом плотности ока приблизительно в два раза меньше, чем в кислых. В настоящее время ожно сделать только попытку объяснить это изменение зависимости от еличины поля. В кислых растворах при восстановлении кислорода полуается непосредственно или в результате взаимодействия иона O_2^- с ионом $^+$ радикал HO_2. Последний по всей вероятности весьма неустойчив и ыстро восстанавливается до иона перекиси водорода HO_2^-.

Переходя к второй ступени восстановления кислорода — к реакции восановления перекиси водорода в воду, следует отметить в первую очередь арактерную особенность этой реакции как в кислых, так и, в особенности, щелочных растворах, заключающуюся в весьма малой зависимости ее корости от изменения потенциала электрода, что следует из чрезвычайно ысокого значения коэффициента $\frac{d\varphi}{d \lg i}$. Это свидетельствует о том, что величение электрического поля двойного слоя электрода мало изменяет энергию активации этой реакции.

В щелочных растворах этот коэффициент еще меньше, так как наклон ривой $\varphi - \lg i$ достигает в этих растворах значения 0,400—0,500. Инересно обратить внимание на тот факт, что реакция эта первого порядка о перекиси водорода, т. е., что коэффициенты $\frac{d\varphi}{d \lg i}$ и $\frac{d\varphi}{d \lg [H_2O_2]}$ одинаовы; следовательно, изменение концентрации перекиси водорода в аствoре оказывает чрезвычайно большое влияние на потенциал электроа и очень малое на скорость реакции.

Увеличение концентрации ионов водорода сдвигает потенциал электода в положительную сторону примерно на 0,116 V при увеличении а порядок концентрации кислоты.

Отсюда можно сделать вывод, что при увеличении концентрации перекиси водорода, а также концентрации кислоты потенциал электрода все ольше переходит в область потенциалов протекания первой стадии реакции, что можно видеть при сопоставлении кривых рис. 5 и 7. Следоательно, при получении перекиси водорода на ртутном катоде доля тока, риходящаяся на дальнейшее восстановление образовавшейся перекиси одорода в воду при данном постоянном потенциале, увеличивается с увеичением концентрации кислоты и по мере накопления перекиси водорода растворе. Таким образом, сам процесс ставит определенные ограничеия в отношении концентрации перекиси водорода, могущей накопиться электролите при электролитическом ее получении на ртутном катоде.

Для решения вопроса о механизме реакции восстановления перекиси одорода требуется ее дальнейшее изучение.

Выражаем глубокую благодарность А. Н. Фрумкину за внимание и енные советы, оказанные при выполнении данной работы.

Выводы

1. Исследована реакция электрохимического восстановления кислорода на ртутном катоде.

2. Показано, что восстановление кислорода на ртутном электроде проекает в две стадии. При малых плотностях тока реакция приводит к обазованию перекиси водорода, а при высоких эта промежуточно образуюаяся перекись водорода восстанавливается в воду.

3. Как в кислых, так и в щелочных растворах первая стадия восстановения кислорода представляет собой реакцию первого порядка по кисло-

роду, причем в щелочных растворах влияние потенциала на скорость процесса значительно больше, чем в кислых растворах.

4. Показано существование слабо выраженной зависимости скорости реакции от кислотности.

5. Полное уравнение для потенциала электрода при восстановлении кислорода в кислых растворах имеет следующий вид:

$$\varphi = a - 0{,}116 \lg \frac{i}{P_{O_2}} + 0{,}020 \lg H^+,$$

где $a = -0{,}130$ по нормальному водородному электроду при 20°. В щелочных растворах коэффициент перед логарифмом $\frac{i}{P_{O_2}}$ в два раза меньше.

6. Вторая стадия — восстановление перекиси водорода в воду — представляет собой реакцию первого порядка по перекиси водорода.

7. Изменение потенциала электрода оказывает очень малое влияние на скорость этой электродной реакции. Изменение же концентрации перекиси водорода сильно изменяет потенциал электрода.

8. Увеличение концентрации кислоты сдвигает потенциал электрода в положительную сторону, однако менее сильно, чем при увеличении концентрации перекиси водорода.

9. Зависимость потенциала электрода от плотности тока и компонентов реакции при восстановлении перекиси водорода в кислых растворах имеет следующий вид:

$$\varphi = -0{,}70 - 0{,}300 \lg \frac{i}{[H_2O_2]} + 0{,}116 \lg H^+.$$

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова,
Кафедра электрохимии

Поступила
13. IX. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Traube, Berichte, 15, 2434, 1882; F. Haber, Z. anorg. Chem., 51, 365, 1906; K. Bornemann, Z. anorg. Chem., 34, 1, 1903.
2. Я. Гейровский, Полярографический метод, теория и практическое применение. ОНТИ, 1937; V. Vitek, Coll. of Czechoslov. Com., 7, 537, 1935.
3. I. Kolthoff a. J. Lingain, Polarography, 1941.
4. F. Haber a. I. Weiss, Proc. Roy. Soc., 147, 332, 1934.
5. W. Latimer, The oxydation states, 1938.
6. Н. Томашов, ДАН, 32, 203, 1941.
7. S. Glasston a. Hikling, Chem. Rev., 25, 40, 1939.
8. I. Weiss, Trans. Farad. Soc., 31, 668, 1935.
9. E. Berl, Trans. Electroch. Soc., 83, 253, 1943.

К ВОПРОСУ ОБ ИЗМЕРЕНИИ НАПРЯЖЕНИЯ РАЗЛОЖЕНИЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ПРИСУТСТВИИ СТЕКЛЯННЫХ ДИАФРАГМ

Н. Г. Човнык

В предыдущей работе [1] нами было предложено при измерениях напряжения разложения расплавленных электролитов с целью уничтожения деполяризации, обусловленной воссоединением продуктов электролиза, разделять электродные пространства при помощи стеклянных диафрагм. Для выяснения возможности применения такого рода диафрагм было измерено в их присутствии напряжение разложения расплавленных систем $PbCl_2$ — NaCl и $PbCl_2$ — KCl в температурном интервале 412—626°. Электроды при этих измерениях были графитовые. Для насыщения их продуктами электролиза перед измерениями проводили электролиз на протяжении 0,5—1,0 час. Электроды считались насыщенными, когда величины напряжения разложения при постоянной температуре отличались между собой на 0,01—0,02 V.

Полученные величины были сравнены, с одной стороны, с электродвижущей силой химической цепи $Pb\left|\frac{PbCl_2}{KCl}\right|$стекло$\left|\frac{PbCl_2}{KCl}\right|Cl_2$, которую исследовали Грубе и Рау [2], и, с другой стороны, с электродвижущей силой цепи $Pb/PbCl_2/Cl_2$, которую исследовали Лоренц и Фокс [3].

Концентрация хлористого калия во всех трех случаях была почти одинаковой. Стеклянная диафрагма Грубе и Рау представляла сплошную пробирку, толщина стенок которой равнялась 1,6 мм.

Лоренц и Фокс для предотвращения деполяризации помещали катод в стеклянную пробирку с отверстием, а анод в керамический цилиндр, который в свою очередь погружался в стеклянную пробирку с отверстием. Сравнение показало, что наши величины в пределах 0,01—0,02 V совпадают с величинами Грубе и Рау и выше величин Лоренца и Фокса на 0,03—0,05 V. Интересно отметить, что величины Лоренца и Фокса тем ниже наших, чем выше температура. Этот факт, повидимому, указывает на то, что одновременное заключение анода в керамический цилиндр и стеклянную пробирку с отверстием не устраняет полностью деполяризации. Все вышеизложенное послужило основанием для широкого применения стеклянных диафрагм при измерениях напряжения разложения расплавленных электролитов, которые проводят Делимарский и Скобец [4, 5, 6, 7].

Все применяемые ими электролиты содержат ионы натрия. Применение стеклянной диафрагмы позволило для некоторых галогенидов металлов впервые получить более точные величины напряжения разложения. Так, например, Делимарский и Скобец [4] нашли, что потенциал разложения хлористого бериллия при 700° составляет 1,93 V вместо найденной Нейманом и Рихтером [8] в отсутствие диафрагмы величины 1,47 V.

Для более полного изучения вопроса о стеклянных диафрагмах нам казалось целесообразным изучить изменение величин напряжений разложения индивидуальных солей, а также расплавов, содержащих ионы натрия, в зависимости от продолжительности электролиза. С этой целью были измерены напряжения разложения индивидуальных расплавленных солей (AgCl, $PbCl_2$ и $CdCl_2$) и двойных систем AgCl — NaCl и $PbCl_2$ — NaCl. Измерения производились через определенные промежутки времени

на протяжении многих часов электролиза. Полученные результаты позволяют высказать некоторые соображения, уточняющие методику измерений, а также указать границы ее применимости.

I. Методика эксперимента и результаты измерений

Схема расположения приборов была обычной. Измерительными приборами служили вольтметр с внутренним сопротивлением 1000 Ω с ценой одного деления 0,02 V и гальванометр Ленинградского института физического приборостроения с сопротивлением 372 Ω и ценой одного деления $0{,}22 \cdot 10^{-6}$ A.

Чувствительность гальванометра изменяли при помощи магазина сопротивления. Температуру электрической печи регулировали реостатом и амперметром и фиксировали нихром-константановой термопарой. Устройство электролизера было то же, что и в предыдущей работе [1]. В качестве диафрагм были взяты сплошные стеклянные химические пробирки. Электроды были графитовые. Диаметр электродов составлял примерно 1—2 мм. Перед заплавлением их в стеклянные трубки они подвергались прокаливанию. Длина свободной части электродов от стекла составляла 1—1,5 см.

Методика измерений состояла в том, что через определенные промежутки времени на протяжении многих часов электролиза снимали кривые зависимости силы тока от напряжения.

Источником тока служил 4-вольтовый аккумулятор. Электролиз проводился при напряжении 2—3 V. Сила тока, проходящая через электролитическую ячейку, была разной при измерениях различных электролитов. Она также менялась у одного и того же электролита с температурой и течением электролиза. Во всех случаях она не превышала 0,005—0,01 A.

Таблица 1

Напряжение разложения AgCl, $PbCl_2$ и $CdCl_2$

№ измерений	Температура	Длительность электролиза в часах	Напряжение разложения в V: по кривой «вверх» *	Напряжение разложения в V: по кривой «вниз»
		AgCl		
1	570	0,5	0,83	0,86
2	570	1,0	0,91	0,93
3	570	1,5	0,98	0,99
4	570	2,0	1,02	1,03
5	570	2,5	1,03	1,07
6	570	3,0	1,06	1,09
7	573	27,5	1,13 (0,82)	1,13 (0,82)
		$PbCl_2$		
1	490	0		1,0
2	519	0,5		1,27
3	519	1,0		1,34
4	519	1,5		1,48
5	511	2,0		1,52
6	511	2,5		1,56
7	511	3,0		1,60
8	511	5,5		1,63
9	511	9,0		1,70
		$CdCl_2$		
1	650	0		1,04
2	700	0,75		1,16
3	735	1,25		1,29
4	635	5,0		1,56
5	610	5,75		1,53
6	652	22,75		1,47 (0,9)
7	652	23		2,12 (1,0)

* По кривой «вверх» — кривая по повышению напряжения.

1. Напряжения разложения индивидуальных расплавленных солей

В табл. 1 приведены величины напряжений разложения расплавленных хлоридов кадмия, свинца и серебра, полученные при различной продолжительности электролиза, в присутствии стеклянной диафрагмы. На рис. 1, 2, 3 даны некоторые кривые зависимости силы тока от напряжения

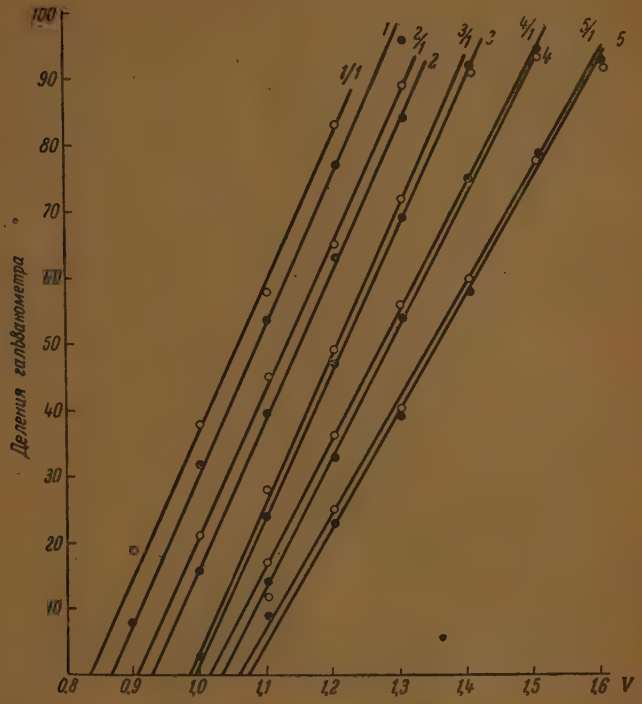


Рис. 1. *I* —*V*— кривые для AgCl, полученные после различной продолжительности электролиза: *1*—после 0,5 часа; *2*— после 1 часа; *3*— после 1,5 часа; *4*— после 2 часов; *5*— после 2,5 часов

ля этих же хлоридов. Наиболее нормально протекают измерения с хлористым серебром. Показания гальванометра постоянны. При быстром изерении *I* — *V* кривые, полученные по понижению напряжения, почти овпадают с кривыми по повышению напряжения. На рис. 1 кривые, поученные по повышению напряжения, обозначены индексом 1. На катоде осле измерений обнаружено выделившееся серебро в виде дендритов. иафрагма окрашивается в коричневый цвет и поверхность ее становится астолько пористой, что легко может быть разрушена ножом. Труднее ротекают измерения с хлоридами кадмия и свинца. Показания гальваометра непостоянны.

Сопротивление электролизера с увеличением длительности электроиза возрастает. Хотя параллельные опыты с новыми порциями электроита не дают совпадающих величин, однако с увеличением времени элекролиза общее явление роста значений напряжений разложения для всех рех хлоридов значительно превосходят эдс соответствующих химических епей.

Кроме непрерывного роста значений напряжений разложения индивидуальных солей, длительный электролиз приводит иногда к появлению

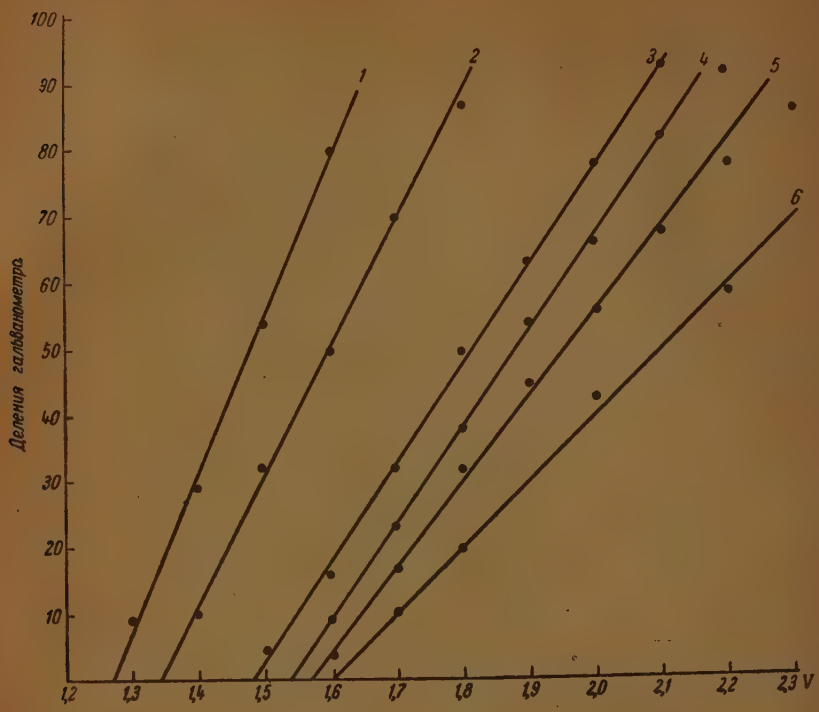


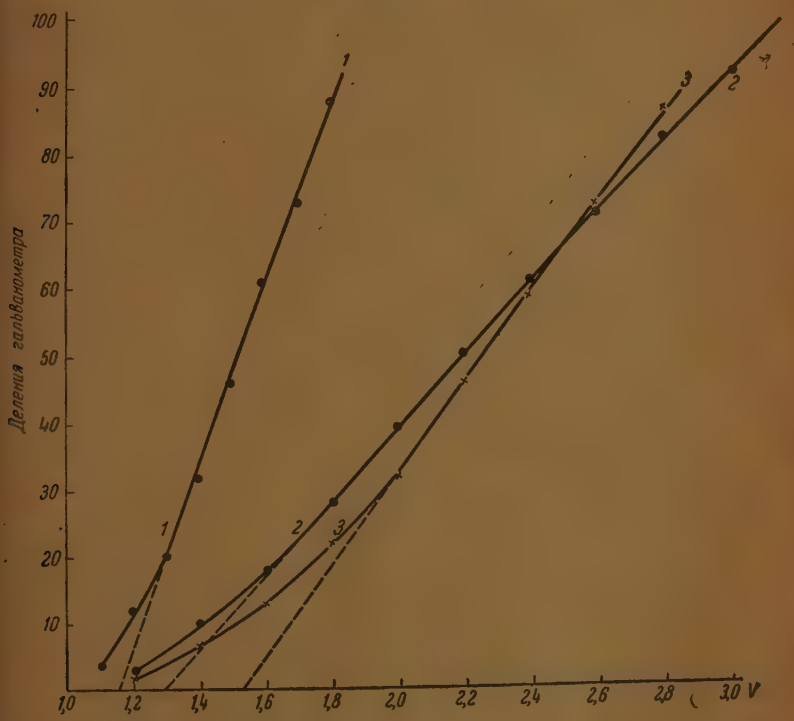
Рис. 2. *I — V*—кривые для PbCl, полученные после различной продолжительности электролиза: *1* — после 0,5 часа; *2*—1 часа; *3* — 1,5 часа; *4*—2 часов; *5*—2,5 часа *6* — после 3 часов

вторых перегибов на *I — V* кривых. Такие перегибы мы обнаружили при измерениях хлористого серебра и хлористого кадмия (рис. 4).

В. Напряжение разложения двойных систем

В табл. 2 и 3 собраны результаты измерений напряжений разложения $PbCl_2$ — NaCl (60 мол.% NaCl) и AgCl — NaCl (20 мол.% NaCl), полученные в присутствии стеклянной диафрагмы, после различной продолжительности электролиза. Измерения с этими электролитами протекают нормально. Показания гальванометра постоянны. После 1,0—2,0 часов электролиза *I — V* кривые по повышению напряжения хорошо совпадают с *I — V* кривыми по понижению напряжения. На рис. 5 для примера приведены две *I — V* кривые для AgCl — NaCl и две *I — V* кривые для $PbCl_2$ — NaCl. Важный вывод, вытекающий из рассмотрения результатов измерений двойных систем с хлористым натрием заключается в том, что значения напряжений разложения, полученные при постоянной температуре, после различной продолжительности электролиза, совпадают между собой. Температурный коэффициент напряжения разложения $PbCl_2$ — NaCl отрицательный и для интервала температур 606—698° составляет $5{,}43 \cdot 10^{-4}$ вольт/градус. На кривой зависимости напряжения

разложения $PbCl_2$ — NaCl от температуры (рис. 6) хорошо укладываются редние значения. В табл. 2 для сравнения приведены для трех температур еличины эдс цепи Pb | $PbCl_2$ | стекло | $PbCl_2$ | Cl_2, заимствованные из работы рубе и Рау [2]. Полученные нами величины выше примерно на 0,12 V о сравнению с эдс этой цепи, что может быть отнесено за счет присутствия лористого натрия. Значительно меньшее влияние оказывает разбавление лористого серебра хлористым натрием, что вытекает из сравнения вели- ин напряжений разложения системы AgCl — NaCl с величинами эдс цепи g | AgCl | стекло | AgCl | Cl_2 (табл. 3). Диафрагма после измерений системы gCl — NaCl хотя и имеет коричневую окраску, но не обладает пористо- тью, которая возникала при измерениях чистого хлористого серебра.



вс. 3. *I* — *V* — кривые для $CdCl_2$, полученные после различной продолжительности электролиза: *1* — после 0,75 часа; *2* — 1,25 часа; *3* — 5 часов

2. Обсуждение результатов измерений

Приведённый экспериментальный материал показывает, что величины апряжений разложения как индивидуальных солей, так и двойных си- тем, содержащие ионы натрия, возрастают с увеличением длительности лектролиза.

Для чистых солей они достигают значений, которые намного превы- лают эдс соответствующих химических цепей. Для растворов с ионами атрия после продолжительности электролиза 1—2 часа они достигают очти постоянных значений, которые близки к эдс химических цепей, по- троенных из этих же электролитов. Грубе и Рау [2] показали на приме- ах измерения эдс химических цепей с хлористым свинцом и хлористым еребром, что стеклянная диафрагма не вносит дополнительных потен-

Таблица 2

Напряжение разложения $PbCl_2$—NaCl

№ измерений	Температура	Длительность в часах	Напряжение разложения в V	Средние величины	Эдс цепи Pb/$PbCl_2$ /стекло/ $PbCl_2$/Cl_2 Грубе и Рау [2]	
					температура	вольты
1	667	0,0	1,19	Электроды не насыщены		
2	667	0,50	1,24			
3	667	1,0	1,24			
4	667	1,50	1,26			
5	667	2,50	1,28	1,28		
6	667	3,0	1,29			
7	667	3,25	1,27			
8	667	17,50	1,28			
9	637	7,0	1,29	1,295	635	1,168
10	637	7,50	1,30			
11	606	4,50	1,30	1,31	605	1,181
12	606	6,50	1,31			
13	606	8,0	1,32			
14	576	5,50	1,32	1,317	575	1,199
15	576	5,75	1,30			
16	576	17,0	1,33			
17	698	18,0	1,26	1,26		

Таблица 3

Напряжение разложения AgCl — NaCl (20 мол. % NaCl)					Эдс цепи Ag/AgCl /стекло/ AgCl/Cl_2 Грубе и Рау [2]	
№ измерения	температура	длительность электрол. в часах	Напряжения разложения в V		температура	вольты
			«вверх»	«вниз»		
1	600	0,0	0,80	0,72 *		
2	600	0,25	0,84	0,84		
3	600	0,50	0,83	0,83		
4	600	0,75	—	0,83		
5	600	1,50	0,86	0,84		
6	610	2,00	0,85	0,85	610	0,860
7	618	2,50	0,84	0,84		
8	627	3,50	0,85	0,85		
9	622	3,75	0,86	0,86	620	0,859
10	618	4,00	0,86	0,86		
11	618	5,00	0,85	0,85		
12	606	5,50	0,86	0,86	600	0,864
13	560	7,25	0,88	0,88	560	0,876
14	668	8,25	0,86	0,86	664	0,864
15	675	8,75	0,85	0,85	674	0,863

* Кривая «вниз» была получена первой.

лиалов, если по обе стороны стекла находится один и тот же электролит. При этом в электролите могут и не присутствовать ионы натрия или калия. Этот вывод подтверждается табл. 4, где сопоставлены величины эдс цепи $Pb|PbCl_2|$ стекло $|PbCl_2|Cl_2$, полученные Грубе и Рау [2] с величинами, полученными другими авторами в отсутствие стеклянной диафрагмы.

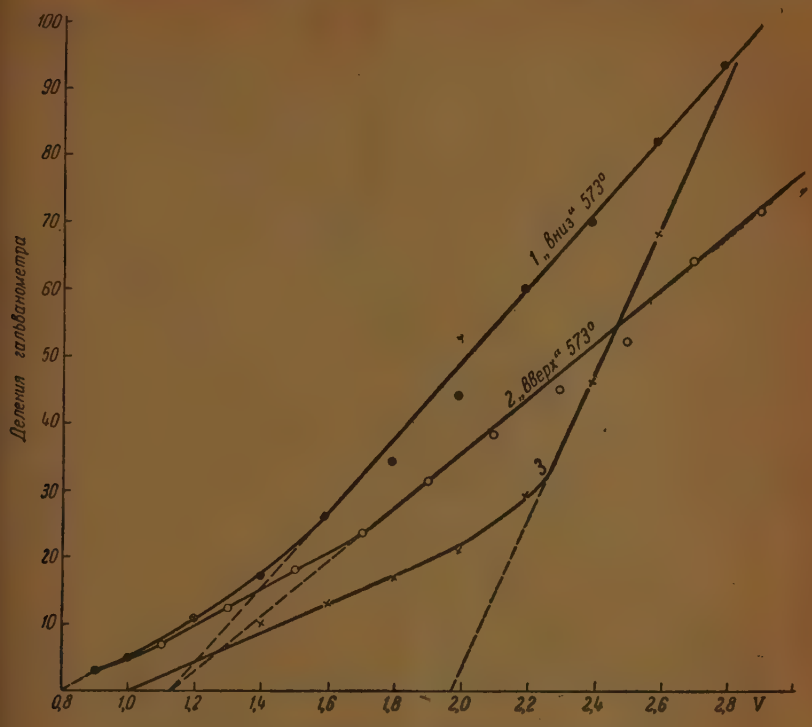


Рис. 4. *I — V* — кривые для AgCl (*1* и *2*) и $CdCl_2$ (*3*)

Последние применяли методику, значительно устраняющую деполяризацию. Незначительное влияние стекла на эдс химических цепей с индивидуальным солями объясняется тем, что во время измерений через стекло проходят минимальные токи и состав стекла остается почти неизменным. Совершенно другую картину мы имеем при измерениях напряжения разложения. В этом случае через стекло проходят сравнительно значительные токи, особенно во время предварительного электролиза,

Таблица 4

Эдс цепи $Pb/PbCl_2$ /стекло/ $PbCl_2/Cl_2$ Грубе и Рау [2]		Эдс цепи $Pb/PbCl_2/Cl_2$ Гильдебранд и Руле [11]		Эдс цепи $Pb/PbCl_2/Cl_2$ Лоренц и Вельде [12]	
температура	вольты	температура	вольты	температура	вольты
515	1,235	514	1,260		
543	1,218	545	1,238		
555	1,212	550	1,233	552	1,244
595	1,188	598	1,198	590	1,218
605	1,181	607	1,193		

проводимого с целью насыщения электродов. При прохождении тока уводятся в католит наиболее подвижные ионы стекла — ионы натрия и калия.

Вследствие этого увеличивается сопротивление стекла и возникают дополнительные потенциалы. Дополнительные потенциалы могут воз-

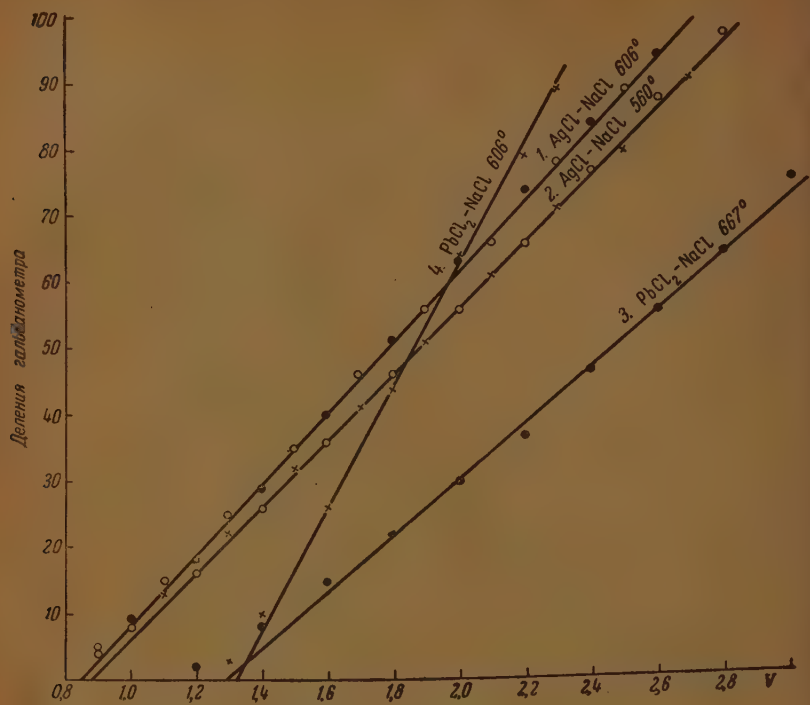


Рис. 5. *I* — *V* — кривые AgCl — NaCl после электролиза: *1*—5,5 часа; *2*—7,25 часа и $PbCl_2$ — $NaCl_2$ после электролиза; *3*—7,5 часа, *4*—8 часов.

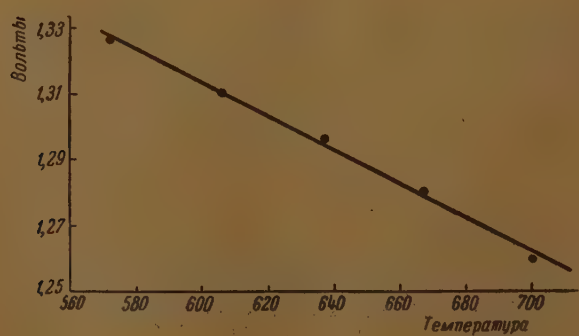


Рис. 6. Зависимость напряжения разложения $PbCl_2$—NaCl от температуры

никнуть также вследствие внедрения в стекло других катионов вместо ушедших ионов натрия и калия. Все это должно приводить к изменению

величин напряжений разложения чистых солей, с увеличением длительности электролиза, что в действительности нами и наблюдалось. Другие условия создаются при измерениях напряжений разложения растворов расплавленных солей, которые содержат ионы натрия или калия. В этом случае по обе стороны стекла находится электролит, содержащий одноименные ионы с наиболее подвижными ионами стекла. Токи, проходящие через стекло, не должны при этом приводить к изменению его состава, так как уводимые током ионы натрия и калия из стекла заменяются сейчас же новыми порциями этих ионов из анолита.

Если при этом процессе в стекло внедряются только ионы натрия или калия, то величины напряжений разложения должны оставаться почти постоянными на протяжении значительного отрезка времени после насыщения электродов и электролита продуктами электролиза. Незначительные колебания величин могут возникнуть за счет концентрационных изменений. Нужно иметь в виду, что концентрационные изменения, возникающие в присутствии стеклянной диафрагмы, сравнительно бо́льшие, чем в ее отсутствие, так как при этом концентрация меняется не только в силу выделения веществ на электродах, но и в силу перемещения ионов натрия из анолита в католит.

При работе с малыми навесками $PbCl_2$ — NaCl, с незначительным процентным содержанием любого из двух компонентов при температурах, близких к температуре размягчения стекла, мы наблюдали небольшие увеличения значений напряжений разложения, после того как можно было считать, что электроды достаточно насыщены. В этих случаях можно также получить надежные величины, если насыщение электродов производить в отдельной порции электролита, перед измерениями напряжений разложения. Можно также применять предварительную обработку анодов галоидами. На необходимость такой обработки обращали внимание многие исследователи [9, 10].

Так как нет достаточных оснований считать, что в любом температурном интервале при наличии в электролите любых других ионов наряду с ионами натрия или калия ток через стекло переносят только последние, то нужно длительность электролиза по возможности сводить к минимуму. Последнее можно достигнуть путем подготовки электродов вне электролизера, предназначенного для измерений.

Выводы

1. Изучено изменение величин напряжений разложения расплавленных AgCl, $PbCl_2$, $CdCl_2$, AgCl — NaCl и $PbCl_2$ — NaCl в зависимости от длительности электролиза, в присутствии стеклянных диафрагм.

2. Установлено, что величины напряжений разложения индивидуальных расплавленных солей, измеренные в присутствии стеклянной диафрагмы, возрастают с увеличением длительности электролиза и достигают значений, значительно превышающих эдс соответствующих химических цепей.

3. Установлено, что величины напряжений разложения расплавленных солей в присутствии ионов натрия после насыщения электродов достигают постоянных значений, близких к эдс соответствующих цепей образования.

4. Чтобы свести к минимуму влияние концентрационных изменений, а также изменений стекла, которые могут возникнуть при длительном электролизе, целесообразно вести насыщение электродов продуктами электролиза в отдельной порции электролита.

Авиационный институт
Куйбышев

Поступила
17. IX. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Г. Човнык, Д. С. Пелькис, ЖОХ, **10**, 16, 1443, 1940.
2. G. Grube u. E. Rau, Z. Elektrochem., **40**, 352, 1934.
3. R. Lorenz u. Fox, Z. phys. Ch., **53**, 109, 1908.
4. Ю. К. Делимарский и Е. М. Скобец, Журн. физ. хим., **10**, 9, 1005, 1946.
5. Ю. К. Делимарский, Е. М. Скобец, В. Д. Рябоконь, Журн. физ. хим., **21**, 7, 843, 1947.
6. Ю. К. Делимарский, Зап. Ін-ту хімії, **9**, 3, 381, 1948.
7. Ю. К. Делимарский, А. А. Колотті, Зап. Ін-ту хімії, **9**, 2, 176, 1948.
8. B. Neumann u. Richter, Z. Elektrochem., **31**, 287, 481, 1925.
9. Беренблит, Труды ВАМИ, № 11—12, 141, 1935.
10. Salstrom a. Hildebrand, J. Amer. Chem. Soc., **52**, 4650, 1930.
11. Hildebrand a. Ruhle, J. Amer. Chem. Soc., **49**, 722, 1927.
12. Lorenz u. Velde, Z. anorg. Chem., **183**, 81, 1929.

КАТОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ В ЦИНКАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Н. Т. Кудрявцев

Катодная поляризация является одним их существенных показателей характера катодного процесса при электролитическом осаждении металлов. Как известно, структура электролитических осадков — величина, форма и ориентировка кристаллов — очень часто определяются величиной и степенью изменения катодной поляризации с плотностью тока. Чем больше поляризация электрода, тем больше вероятность возникновения на энергетически менее активных участках его поверхности новых кристаллических зародышей. Увеличение числа кристаллических зародышей (повышенная относительная скорость их возникновения) приводит, как известно, к образованию мелкозернистой структуры катодных осадков. При этом в каждом отдельном случае электроосаждения металлов важно знать также, какова природа этой поляризации — концентрационная или химическая и каковы причины, вызывающие последнюю. Несмотря на большое число работ, проведенных в этом направлении, в ряде случаев природа катодной поляризации остается не совсем еще ясной, даже для таких электролитических процессов, которые практически уже давно освоены. Основные трудности для решения этого вопроса заключаются в подборе целесообразной и надежной методики исследования. Обстоятельный обзор и анализ этих работ дан в работах А. Т. Ваграмяна [1], а также в работах К. М. Горбуновой [2], О. А. Есина и его сотрудников [3], В. С. Иоффе [4] и других.

Нами было предпринято исследование катодной поляризации в цинкатных растворах в связи с изучением некоторых особенностей характера и свойств цинковых осадков, получаемых из этих электролитов.

Известно, что в цинкатных растворах, не содержащих цианиды и специальные добавки, на катоде выделяются губчатые, легко осыпающиеся осадки цинка. В результате работ, выполненных Н. Т. Кудрявцевым и А. А. Никифоровой [5], было установлено, что компактные, плотные осадки цинка на катоде получаются из цинкатных электролитов только после добавления к ним небольшого количества (доли грамма на 1 литр) солей одного из металлов; ртути, олова, свинца.

Исследования катодной поляризации в цинкатных электролитах, проведенные Н. Т. Кудрявцевым и Г. А. Зубовой [6], а также П. С. Титовым и Е. Н. Палеолог [7] обычным компенсационным методом (Поггендорфа), показали, что до области предельных токов она выражается небольшой величиной, значительно меньшей, чем в цианистых электролитах (рис. 1), и мало меняется с изменением состава электролита.

Как и следовало ожидать, с повышением концентрации цинка и температуры электролита катодный потенциал становится менее электроотрицательным, а с повышением концентрации едкой щелочи при прочих одинаковых условиях — наоборот. Из этих факторов наибольшее влияние оказывает концентрация цинка и температура электролита.

Присутствие и повышение концентрации карбонатов в цинкатном электролите не оказывает заметного влияния на величину катодного потенциала.

Добавка к электролиту олова (0,25 г/л) мало влияет на поляризацию катода, сдвигая потенциал в электроотрицательную сторону (на 8—10 mV

при $t = 50°$ С). Примерно такие же результаты были получены Н. Т. Кудрявцевым и В. В. Федуркиным [8] при исследовании цинкатных электролитов с добавкой к ним хлористых солей ртути, а также Н. Т. Кудрявцевым, З. А. Соловьевой и Е. Н. Долгиной [9] в чистых цинкатных электролитах и в электролитах с добавкой свинца. Во всех случаях изменения катодного потенциала были относительно небольшими, причем после добавления солей ртути он становился положительнее, а в присутствии свинца отрицательнее. Что касается природы поляризации в цинкатных электролитах, то, судя по характеру поляризационных кривых, полученных при повышенной температуре ($t > 50°$ С) без перемешивания и низкой температуре с перемешиванием, она имеет преимущественно концентрационный характер. Как видно из рис. 2, величина поляризации при электролизе с перемешиванием сравнительно невелика и составляет 10—15 mV при катодной плотности тока ≈ 1 А/дм². Незначительная величина поляризации в перемешиваемых цинкатных электролитах отмечается также и другими авторами [10].

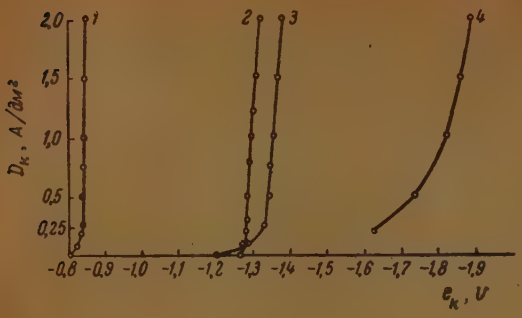


Рис. 1. Катодные потенциалы в цинковых электролитах: *1*— кислый электролит $ZnSO_4$ 3,0 *N*; pH ≈ 5; $t = 25°$ С; *2*— щелочный, нецианистый цинкатный электролит Zn 0,5 *N* + KOH своб. 3,0 *N* (KOH общ. 4,0 *N*) + K_2CO_3 0,16 *N* + Sn 0,25 г/л; $t = 50$ °С; *3* — щелочный цианистый электролит Zn 1,0 *N* + NaOH общ. 1,3 *N* + NaCN общ. 1,5 *N*; $t = 25°$ С; *4* — цианистый электролит (П. С. Титов и Н. Н. Болданова): Zn 1,0 *N* + NaCN общ. 4,3 *N*; $t = 35°$ С

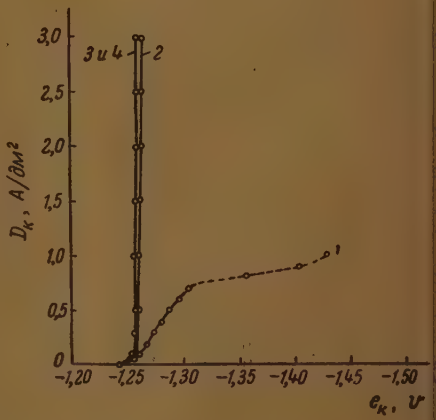


Рис. 2. Катодная поляризация в цинкатном электролите; состав электролита: Zn 0,24 *N* + + $NaOH_{своб.}$ 1,4—1,5 *N* + + Na_2CO_3 0,2—0,4 *N*. *1*— $t = 25°$ С, без перемешивания; *2*— $t = 80°$ С, без перемешивания; *3* и *4*—$t = 25$ и 80° С, с перемешиванием сжатым воздухом; неустойчивые значения потенциала

С целью выяснения природы поляризации в цинкатных электролитах О. Есин и Т. Беклемишева [11] сделали подсчет концентрационной поляризации на основе подробно составленного катодного баланса изменения концентрации составных частей у катода, вследствие прохождения электрического тока. По разнице между измеренным потенциалом и рассчитан

ной концентрационной поляризацией авторы устанавливают наличие в цинкатных электролитах довольно большой химической поляризации (в несколько десятков милливольт), обязанной замедленному разряду ионов цинката. Проверка этих результатов на струйчатом ртутном катоде по данным О. Есина [12] подтвердила вывод, сделанный ранее для твердого катода.

Авторы проводили эти исследования в электролитах с большим избытком свободной едкой щелочи 4—6 *N*.

Мы попытались выяснить и уточнить природу поляризации в цинкатных электролитах рекомендуемого нами и применяемого в производстве состава с меньшим избытком свободной щелочи (1,5—2,0 *N*).

Для этой цели был принят метод быстрого измерения потенциалов, предложенный А. Т. Ваграмяном [13].

Этот метод позволяет фиксировать ход поляризационной кривой в любом интервале плотности тока за очень короткий промежуток времени — в течение нескольких секунд. Измерения потенциала по этому методу осуществляются с помощью специального прибора, устройство и принцип действия которого показаны на рис. 3 и заключаются в следующем.

Ток для электролиза подается от аккумулятора (или другого источника постоянного тока) *1* к ячейке *2* через реостат *3* потенциометрически, как показано на схеме разводки тока у прибора на рис. 3 (вверху).

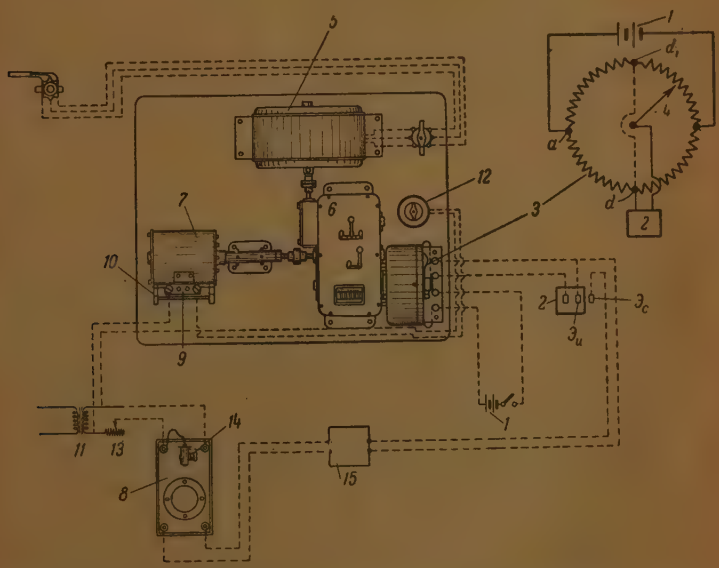


Рис. 3. Установка для быстрого измерения потенциалов по методу А. Т. Ваграмяна

Реостат состоит из проволоки, равномерно намотанной на кольцеобразный стержень. К проволоке плотно прижат вращающийся латунный стержень *4*. Ток подводится к проволоке в двух противоположных (по диаметру кольца) местах *a* и *б* и отводится к ячейке *2*: с одной стороны через вращающийся латунный стержень *4*, с другой стороны от проволоки в точке *d*, соединенной накоротко с противоположным к ней (по диаметру кольца) участком d_1.

Круговое вращение стержня осуществляется при помощи электромотора *5*, через коробку распределения скоростей *6* (ряд зубчатых колес). При вращении стержня *4* напряжение на клеммах ячейки (и сила тока в цепи) меняется линейно от нуля до ма-

ксимального значения, после чего оно падает снова до нуля и затем ход кривой повторяется с обратным знаком.

Каждый такой цикл совершается за один полный оборот стержня; следовательно, ход кривой в одном направлении снимается за $^1/_4$ оборота, а через каждые $^1/_2$ оборота стержня измеряемый электрод меняет знак и становится вместо катода анодом или наоборот. Таким образом за каждый оборот можно снимать катодные и анодные поляризационные кривые с прямым и обратным ходом. Поляризационная кривая автоматически записывается на фотопленке, которая надевается на вращающийся барабан, установленный в фотокамере *7*. Ось барабана связана с осью латунного стержня так, что они вращаются с одинаковой скоростью.

Следовательно, потенциал меняется соответственно изменению силы тока в цепи при установленном интервале от нуля до максимального значения (i_{max}). Измерения потенциала производятся при помощи высокочувствительного короткопериодного зеркального гальванометра *8* с собственной частотой 200 Hz. Отклонения гальванометра в виде светового отражения («зайчик») регистрируются на фотопленке через щель *9*. Щель открывается автоматически при помощи электромагнита *10*, ток к которому подводится от трансформатора (120/12 V) *11* через выключатель *12*.

От того же трансформатора (или отдельно от аккумулятора через реостат *13* подается ток также к лампочке *14* (ε = 3,5 V) гальванометра.

Перед началом измерения поляризации разность потенциалов между измеряемым электродом ячейки *Эи 2* и электродом сравнения *Эс* компенсируется при помощи аккумулятора или элемента с определенной электродвижущейся силой через магазин сопротивления и определяется чувствительность гальванометра. Чувствительность гальванометра, выраженная в милливольтах на 1 мм, определяется расчетом по величине отклонения «зайчика» при различных изменениях приложенной электродвижущей силы аккумулятора или элемента. Она регулируется подбором соответствующего сопротивления, включенного последовательно в цепь гальванометра в зависимости от максимальной величины измеряемой поляризации. Для проверки данных, полученных таким методом, можно пользоваться катодным вольтметром *15*. В настоящей работе применялся 2-ламповый катодный вольтметр при входных токах 10^{-11}—10^{-12}A.

Измерения потенциалов этим методом производились в цинкатном электролите без добавок Sn (0,25—0,5 г/л).

Исходный состав цинкатного электролита: Zn 0,25 *N* + $KOH_{своб.}$ 1,5—2,0 *N* + $+K_2CO_3$—0,05—0,2 *N*. Температура около 20° С. Максимальные плотности тока менялись от 0,3 до 3,6 А/дм². Катодом электролитической ячейки служил медный цилиндрический стержень диаметром 2,6 мм, который перед каждым измерением предварительно покрывался цинком из кислого электролита: $ZnSO_4$ 3,0 *N* + $Al(SO_4)_3$ 0,3 *N* на толщину слоя 10 μ. В качестве анода применялся химически чистый цинк для анализа. Сосудом для электролиза служили две сообщающиеся между собой трубки (анодная и катодная) из иенского стекла диаметром ≈30 мм, общей емкостью на 70—120 см² (рис. 4). В качестве электрода сравнения, как и при обычном методе измерения, применялся щелочный полуэлемент с окисью ртути: Hg|HgO|*N* NaOH; e_n = +0,1135 — 0,00011 (t — 25° С). Измерения производились при скоростях: 7,5 сек. (2 оборота в мин.), 0,75 сек. (20 оборотов в мин.) и 0,075 сек. (≈196 оборотов в мин.).

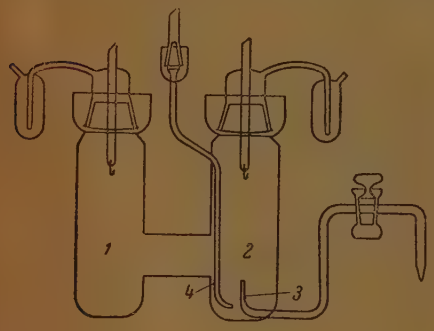


Рис. 4. Сосуд для измерения потенциалов: *1*— анодная часть; *2*— катодная часть; *3*— гебер; *4*— трубка для подачи газа

Предварительно было установлено, что напряжение и, следовательно, сила тока при вращении стержня *4* на реостате меняются линейно.

а) Влияние плотности тока при различных i_{max} и одинаковой скорости 7,5 сек.

На рис. 5 и 5а приведены кривые зависимости потенциала от плотности тока для различных интервалов плотностей тока от нуля до максимального принятого значения i_{max} =1,0; 0,5 и 0,3 А/дм² при установленной чувствительности гальванометра в 1 mV =1 мм.

Верхняя часть кривых (над осью абсцисс) характеризует изменение катодного потенциала, нижняя часть (под осью абсцисс) — изменение

анодного потенциала в прямом и обратном направлениях. Каждая кривая снята при многократном числе оборотов барабана и, следовательно, при таком же числе повторений циклов измерений.

Как видно из рис. 5а, на копии фотопленки при повторении циклов измерений катодного и анодного потенциалов все кривые точно ложатся на те же места, что указывает на полную воспроизводимость результатов измерения.

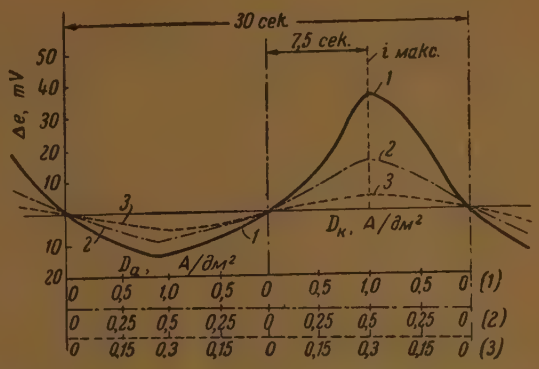


Рис. 5. Поляризационные кривые, полученные в цинкатном электролите методом быстрого измерения. Состав электролита: Zn 0,25 N + $KOH_{своб.}$ 1,4—1,6 N + K_2CO_3—0,2—0,4 N; $t = 20°$ С.; *1*— поляризация при плотностях тока от 0 до $i_{max} = 1{,}0$ А/дм²; *2*— то же от 0 до $i_{max} = 0{,}5$ А/дм²; *3*— то же от 0 до $i_{max} = 0{,}3$ А/дм²

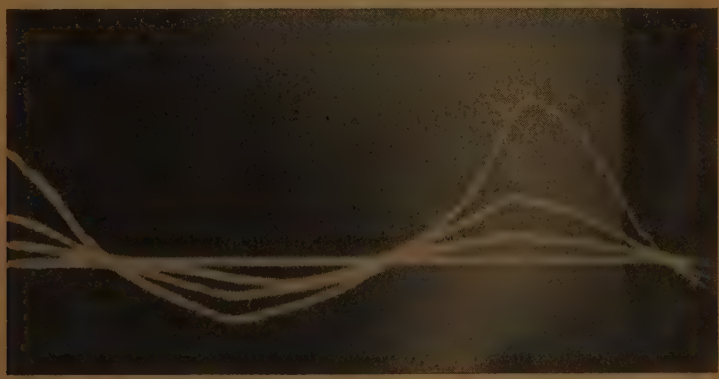


Рис. 5а. Поляризационные кривые

Ход полученных кривых позволяет не только наблюдать их направление, но и определять значение поляризации для любой плотности тока от 0 до i_{max}.

Измерения потенциалов при различных интервалах плотностей тока от нуля до различной величины i_{max} дают возможность знакомиться с ходом поляризационных кривых при более низких плотностях тока. Таким

образом, этим методом можно проследить изменение потенциала на отдельных ветвях кривой.

На рис. 5 видно, что если на кривой *1* при i_{max} =1 А/дм², превышающей предельный ток ($i_{пред.}$ =0,6—0,7 А/дм²), концентрационная поляризация резко выражена, то на кривой *2* при i_{max} =0,5 А/дм² она почти незаметна и на кривой *3* при i_{max} =0,3 А/дм² (ниже $i_{пред.}$) она отсутствует — ход кривой линейный. Ход и величина подъема поляризационных кривых при методе быстрого измерения в чистом электролите и в электролите с добавкой олова (Sn ≈0,5 г/л) одинаковы.

Несимметричное изменение катодного потенциала при прямом и обратном измерениях объясняется недостаточной скоростью диффузии ионов. При снижении i_{max} эта разница становится менее заметной.

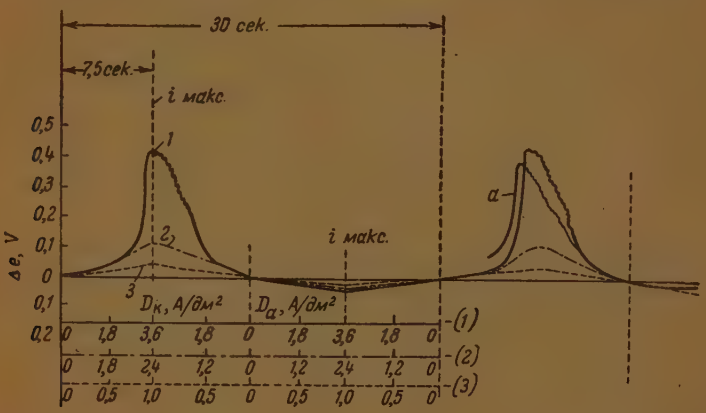


Рис. 6. Поляризационные кривые, полученные в цинкатном электролите методом быстрого измерения. Состав электролита: Zn ≈ ≈ 0,25 *N* + $KOH_{своб.}$ 1,4—1,6 *N* + K_2CO_3 0,2—0,4 *N*; *t* = 20° С; *1*— поляризация при плотностях тока от 0 до i_{max} = 3/6 А/дм²; *2*—то же от 0 до i_{max} =2,4 А/дм²; *3*— то же от 0 до i_{max} =1,0 А/дм²; *a* — изменения потенциала в момент включения тока

На рис. 6 показаны поляризационные кривые при более высоких плотностях тока, но при меньшей чувствительности гальванометра — 10 mV равно 1 мм, т. е. в 10 раз меньшей, чем в предыдущем случае.

Здесь, так же как и на рис. 5 и 5а, видна хорошая воспроизводимость результатов при повторении циклов измерений.

Прямой ход кривой при максимальной плотности тока i_{max}=3,6 А/дм², значительно превышающей предельный ток (в 5—6 раз), указывает на очень резко выраженную концентрационную поляризацию. Обратный ход этой кривой, как в предыдущем случае (рис. 5), имеет менее крутой наклон вследствие замедленности процесса диффузии. При снижении i_{max} крутизна подъема кривой резко уменьшается. Кривая *a* на рис. 6 соответствует изменению потенциала в первый момент электролиза после включения тока. По ходу этой кривой видно, что в начале измерения потенциалы не совпадают с полученными при последующих измерениях. Это указывает, повидимому, на то, что активность поверхности катода в начале электролиза не достигла своего стационарного значения.

Сравнение кривых поляризации в анодной и катодной частях показывает, что, в то время как катодная поляризация с плотностью тока резко повышается, анодная поляризация меняется незначительно.

Таким образом, в цинкатных электролитах скорость ионизации цинка

значительно больше, чем скорость разряда ионов. Кривые анодной и катодной поляризации на рис. 7, полученные нами обычным компенсационным методом в электролите примерно того же состава, также указывают на то, что предельный ток на катоде достигается при более низкой плотности тока, т. е. скорее, чем на аноде.

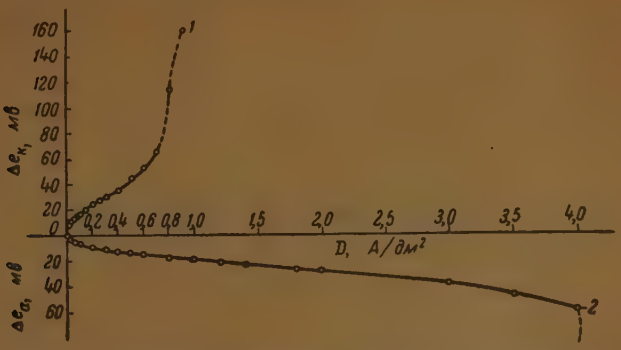


Рис. 7. Катодная и анодная поляризация в цинкатных электролитах при измерении обычным компенсационным методом. Электролит: Zn ≈ 0,25 N + $KOH_{своб.}$ 1,4—1,6N+ +K_2CO_3 0,18 N; t = 23—25° С; без перемешивания. *1* — катодная поляризация; *2* — анодная поляризация; — — — неустойчивые значения потенциалов

б) Влияние скорости измерения

Для выяснения природы поляризации в цинкатных электролитах были сняты кривые при различных скоростях измерения: 7,5 сек., 0,75 сек. и 0,075 сек. Опыты проводились в электролите указанного выше состава при комнатной температуре (≈20°) и одинаковом интервале плотности тока — i_{max} =1 А/дм².

На рис. 8, кроме кривых, полученных методом быстрого измерения, для сравнения нанесена кривая изменения поляризации, измеренная в том же электролите без перемешивания обычным компенсационным методом.

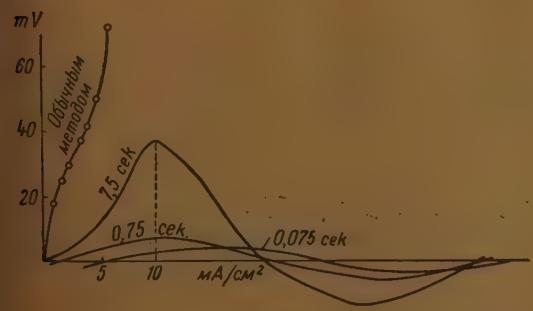


Рис. 8. Поляризационные кривые, полученные в цинкатном электролите при различных скоростях измерения и одинаковом интервале плотностей тока. Состав электролита: Zn ≈ ≈ 0,25 N + $KOH_{своб.}$ 1,4— 1,6N + K_2CO_3 0,2 — 0,4 N: t ~ 20° С

Как видно из рис. 8, поляризация в цинкатных электролитах резко снижается с повышением скорости ее измерения. Если при измерении обычным компенсационным методом с выдержкой электролиза при каждой плотности тока до 3 мин. катодная поляризация в этих электролитах при ДК =1 А/дм² достигает нескольких сот милливольт ,то при быстром снятии кривой в течение 7,5 сек. поляризация при той же плотности тока снижается до 38 mV.

С увеличением скорости измерения до 0,75 сек. поляризация снижается примерно до 6—8 mV, и при дальнейшем повышении скорости от 0,75 до 0,075 сек. она остается неизменной. Сдвиг максимума кривых в данном случае указывает на то, что часть тока расходуется на заряжение электрода, т. е. на повышение потенциала двойного слоя, и при таких скоростях измерения он превышает ток разряда ионов металла. Эти данные показывают, что катодная поляризация в цинкатных электролитах в основном является концентрационной и только небольшая часть, остающаяся неизменной при очень небольших скоростях измерения, может быть принята как химическая поляризация.

Таким образом, результаты быстрого измерения поляризации в цинкатных электролитах описанным методом подтверждают основные данные, полученные нами ранее обычным компенсационным методом. Эти данные показывают также, что метод быстрого измерения потенциалов позволяет достаточно точно определить величину химической поляризации даже в тех случаях, когда она выражена очень малыми значениями по сравнению с концентрационной.

Обнаруженный этим методом преимущественный концентрационный характер поляризации в цинкатных электролитах хорошо объясняет некоторые их особенности, выявившиеся при данных исследованиях. Так, значительная катодная поляризация по сравнению с анодной указывает на то, что при больших скоростях растворения цинка пересыщение электролита у анода наступает не так быстро, как обеднение у катода. Становится более понятным также отсутствие прямой связи между изменением характера осадка и величиной катодной поляризации до предельного тока. Так как губка в этом случае возникает на отдельных, разрозненных друг от друга местах, занимающих сравнительно небольшую часть поверхности катода (по крайней мере в начале электролиза), то изменения плотности тока на этих участках не могут резко отражаться на величине поляризации при таком незначительном наклоне поляризационной кривой. Местный характер образования губки (до предельного тока) и небольшое изменение поляризации после введения добавок солей олова, свинца, ртути, устраняющих губку, указывает только на то, что механизм их действия несколько иной, чем обычно принимаемый для тех органических добавок, которые оказывают резкое влияние на поляризацию и структуру осадка. Рассмотрение механизма действия этих добавок на характер и структуру катодных осадков в цинкатных электролитах является предметом следующего сообщения.

Выводы

1. Проведены измерения катодной поляризации в цинкатных электролитах обычным компенсационным методом и методом быстрого снятия поляризационных кривых (в течение нескольких секунд), предложенным А. Т. Ваграмяном.

2. Результаты, полученные методом быстрого измерения, подтверждают основные данные наших прежних исследований поляризации в цинкатных электролитах обычным компенсационным методом. В отличие от последнего метод быстрого измерения поляризации позволяет снимать кривые в большом интервале плотностей тока без особых осложнений за очень короткий промежуток времени и дает хорошую воспроизводимость результатов.

3. Установлено, что величина поляризации в цинкатных растворах зависит от скорости измерения и что при малых скоростях она очень большая, а при больших незначительна. Тем самым показано, что поляризация в цинкатных растворах имеет преимущественно концентрационный характер и только небольшая часть ее может быть отнесена за счет химической.

4. При снятии кривых анодной и катодной поляризации было обнаружено, что скорость ионизации цинка в цинкатных растворах значительно больше, чем скорость разряда ионов: катодная поляризация повышается с плотностью тока резче, чем анодная.

Выражаю искреннюю благодарность А. Т. Ваграмяну за ценные указания и помощь в работе, а также А. Н. Фрумкину и Н. А. Изгарышеву, проявившим интерес к работе.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
10. X. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Ваграмян, ДАН, 22, 343, 1939; Труды Второй конференции по коррозии металлов, 1940; Журн. физ. хим., 13, 311, 1939; Докторская диссертация, 1943.
2. К. М. Горбунова и А. Т. Ваграмян, ДАН, 3, 1, 1934; К. М. Горбунова, Труды Второй конференции по коррозии металлов. 1940.
3. О. А. Есин, Журн. общ. хим., 6, 1539, 1936; 6, 1602, 1936; 7, 2030, 1937; Журн. физ. хим. 6, 795, 1935; 8, 137, 1936; 10, 145, 1937; 17, 159, 1943.
4. В. С. Иоффе, Успехи химии, № 5, 1943.
5. Н. Т. Кудрявцев и А. А. Никифорова, Журн. «Коррозия и борьба с ней», № 5—6, 1940.
6. Н. Т. Кудрявцев и Г. А. Зубова, Журн. «Коррозия и борьба с ней», № 2, 1941.
7. П. С. Титов и Е. Н. Палеолог, Юбил. сб. Трудов Моск. ин-та цв. металлов и золота, 1940.
8. Н. Т. Кудрявцев и В. В. Федуркин, Труды Моск. химико-технолог. ин-та им. Д. И. Менделеева, вып. IX, стр. 38, 1947.
9. З. А. Соловьева и Е. Н. Долгина, Дипломные работы, 1947.
10. Т. С. Филиппов, И. М. Носалевич и К. Я. Теумин, ЦИТЭИН — ТЕХСО, серия 3, № 924, 1938; Труды Укр. гос. иссл. ин-та прикл. хим., 4, 1, 1941.
11. О. А. Есин и Т. Беклемишева, Журн. физ. хим., 10, 145, 1937.
12. О. А. Есин, Журн. физ. хим., 17, 159, 1943.
13. А. Т. Ваграмян, Журн. физ. хим., 22, 1948.

О ПРИРОДЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

III. О МОДИФИЦИРОВАНИИ БИНАРНОЙ ЭВТЕКТИКИ

С. Авакян и Н. Лашко

При модифицировании сплавов преследуются следующие цели направленного процесса кристаллизации: 1) измельчение структуры и 2) преобразование формы структурных составляющих. В зависимости от типа сплава и от способа модифицирования имеет место или один из указанных двух процессов, или они оба совершаются одновременно. В практике изготовления гетерогенных сплавов важны случаи преобразования фаз, выпадающих в виде больших пластин или игл, в образования округленной формы. При преобразовании отдельных структурных составляющих из игольчатой формы в округленную свойства сплавов довольно часто улучшаются, в частности улучшаются механические свойства их.

В качестве примера такого преобразования структуры можно привести эвтектический сплав силумин, в котором кремний при отливке в земляные формы выделяется в виде удлиненных пластин. При добавлении натрия в сплав кремний выделяется в виде колоний небольших частиц округленной формы. В алюминиевых сплавах с относительно большим содержанием железа железосодержащая составляющая выделяется в виде больших игл. При добавлении в сплав марганца или хрома удается связать железо в таких составляющих, которые кристаллизуются в округленной форме. При модифицировании чугуна стремятся выделения графита, обычно выпадающего в форме пластин, превратить в более тонкие и мелкие образования.

Модифицирование осуществимо принципиально четырьмя путями:

1) введением элементов, образующих соединения, кристаллизующиеся в другой форме;

2) введением поверхностно-активных веществ;

3) введением искусственных центров кристаллизации;

4) путем соответствующего переохлаждения.

Во всех четырех случаях стремятся воздействовать на работу образования граней зародыша таким образом, чтобы уменьшить работу образования поверхности, добиться более равномерного роста всех граней и ограничить преимущественный рост некоторых из них в случае образования, например, пластин.

В данной работе изучен на прозрачных веществах один из возможных способов модифицирования в результате действия поверхностно-активных веществ. Для исследования специально выбрана эвтектическая система нафталин — камфора, которая в известной степени дает возможность моделировать процесс модифицирования технических сплавов (например, силумина).

Диаграмма состояния нафталин — камфора была изучена Ефремовым [1]. Некоторые особенности кристаллизации эвтектического состава этой системы, в зависимости от степени переохлаждения, были изучены Гречным [2].

Описание экспериментов и обсуждение результатов

Изучение кристаллизации эвтектики нафталин — камфора проводилось по методике, ранее описанной при исследовании эвтектических водных

Рис. 1

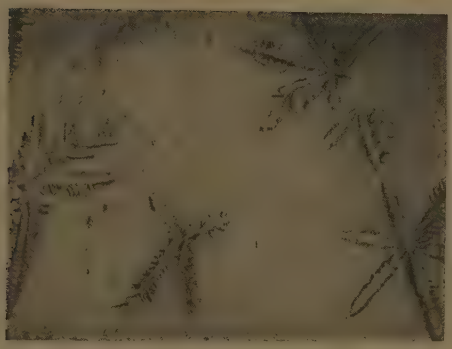


Рис. 2

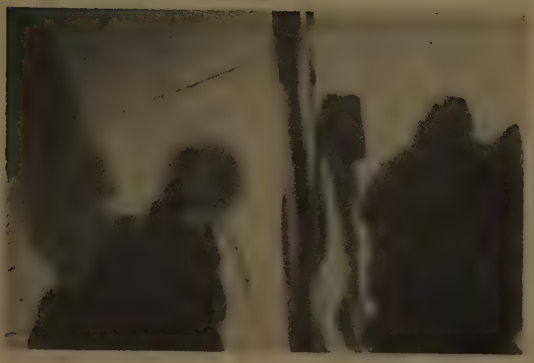


Рис. 3

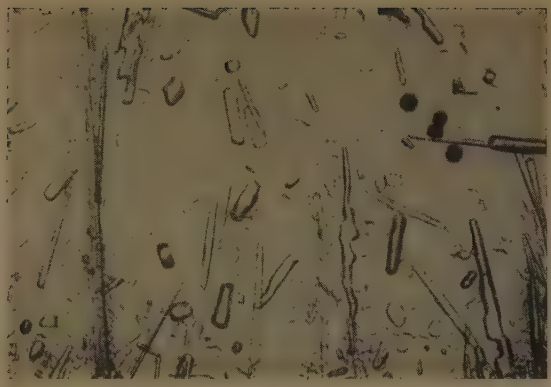


Рис. 4

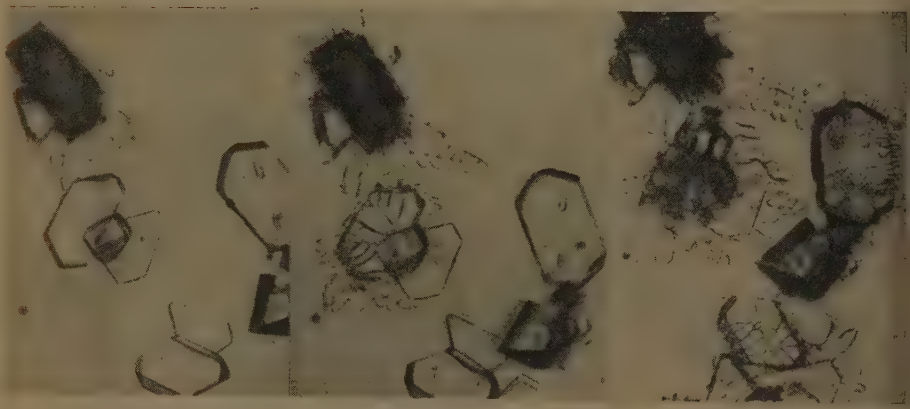


Рис. 5

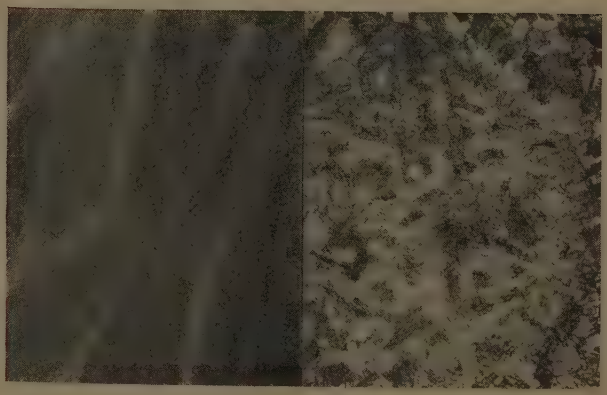


Рис. 6

систем [3]. Препараты эвтектики, помещенные между двумя стеклами, изучались в проходящем свете на металлографическом вертикальном микроскопе. Для создания идентичных условий кристаллизации на предметное стекло устанавливался резервуар (стакан с плоским дном) с прозрачной водой, дно которого одновременно служило покровным стеклом. Температура воды в стакане в процессе кристаллизации оставалась постоянной с точностью до 0,5° С.

Первичные кристаллы нафталина кристаллизуются в виде пластин или игл (рис. 1), тогда как первичные кристаллы камфоры имеют вид звездочек с развитыми зубчиками (рис. 2).

Эвтектика нафталин — камфора (60% камфоры и 40% нафталина) кристаллизуется при 32° С.

Собственно эвтектическая кристаллизация системы нафталин — камфора уже при переохлаждении 0,5—1° С происходит следующим образом: перед фронтом эвтектической кристаллизации растут кристаллы нафталина в виде игл разных размеров (в зависимости от степени переохлаждения).

В результате пересыщения камфорой расплава около игл нафталина по растущей игле начинает кристаллизоваться камфора в виде небольших дендритов (рис. 3). Дендриты камфоры в дальнейшем окутывают иглы нафталина и при разрастании сливаются между собой, образуя отдельные эвтектические зерна.

Эвтектическую кристаллизацию ведет нафталин.

При расплавлении эвтектики дендриты камфоры распадаются на мелкие кристаллы и отваливаются от игл нафталина (рис. 4).

В качестве поверхностно-активного вещества вводилась кальбаумская стеариновая кислота. Данное вещество действует избирательно, являясь поверхностно-активным главным образом по отношению к нафталину.

При малых добавках (0,001—0,0001%) модифицирующее действие присадки проявляется в утоньшении игл нафталина, растущих перед фронтом эвтектической кристаллизации, и в увеличении их числа.

Соответственно этому число эвтектических зерен увеличивается. При добавках стеариновой кислоты в количестве до 0,5% заметно изменяется форма первичных кристаллов нафталина. Они начинают кристаллизоваться в виде небольших правильной формы кристалликов, возникающих в большом количестве.

Первичные кристаллики камфоры визуально обнаруживаются вблизи кристаллов нафталина около мест наибольшего пересыщения камфорой. В дальнейшем кристаллизация эвтектики происходит по характеру подобно эвтектической кристаллизации без добавки поверхностно-активных веществ с той разницей, что эвтектическую кристаллизацию в этом случае ведет камфора, дендриты которой выдаются далеко в жидкость и обегают ранее выпавшие кристаллы нафталина.

Такой характер воздействия поверхностно-активного вещества на кристаллизацию органической бинарной эвтектики камфора — нафталин аналогичен характеру воздействия поверхностно-активных веществ на эвтектическую кристаллизацию в водных системах, ранее нами изученных.

Камфора в виде дендритов прорастает в расплаве и обегает по периферии кристаллики нафталина. Вслед за дендритами камфоры движется фронт эвтектической кристаллизации.

Таким образом, в этом случае камфора «ведет» эвтектическую кристаллизацию.

Если дендриты камфоры, ведущие эвтектическую кристаллизацию, встречают в процессе роста кристаллы нафталина, вокруг которых жидкость пересыщена камфорой, то они, являясь затравкой, вынуждают закристаллизоваться ее вокруг нафталина и вызывают собственно эвтектическую кристаллизацию от места контакта кристаллов обеих фаз.

На рис. 5 представлены последовательные этапы эвтектической кристаллизации изучаемой системы при введении 0,5% стеариновой кислоты.

В данном случае, как и при эвтектической кристаллизации солей в водных системах, поверхностно-активные вещества способствуют стабилизации зародышей кристаллов той из фаз, на поверхности которой они адсорбируются, и уменьшают критический размер этих зародышей.

Поэтому прежде всего возникают кристаллы этой фазы, оставшийся же расплав обогащается вторым компонентом. Такое неустойчивое состояние, возникшее вследствие воздействия поверхностно-активного вещества, обусловливает интенсивный рост кристаллов другой фазы в виде дендритов и способствует «обеганию» одной фазы вокруг другой.

В результате действия стеариновой кислоты в качестве поверхностно-активного вещества на эвтектическую кристаллизацию нафталин — камфора получается (при одном и том же переохлаждении) мелкая структура, тогда как в процессе кристаллизации эвтектики этой системы без добавки получается (при том же переохлаждении) грубая, крупная, игольчатая структура (рис. 6).

Выводы

1. Модифицирующее действие стеариновой кислоты по отношению к эвтектике камфора — нафталин проявляется как в измельчении игольчатой структуры нафталина (при весьма малых добавках), так и в изменении формы кристаллизации нафталина (при больших добавках).

2. Введение стеариновой кислоты в эвтектику камфора — нафталин изменяет соотношение линейных скоростей кристаллизации кристаллов камфоры и нафталина при собственно эвтектической кристаллизации.

Всесоюзный институт
авиационных материалов
Москва

Поступила
30.IX.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Ефремов, Известия АН, 9, 1915.
2. Я. В. Гречный, Металлург, № 10—11, 1939.
3. С. В. Авакян и Н. Ф. Лашко, Журн. физ. хим., 23, 1949.

О ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЯХ ЖИДКОСТЬ — ГАЗ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

М. Г. Гоникберг

В последнее время Кричевский с сотрудниками вывели уравнение для растворимости чистого мало растворимого газа под давлением и произвели экспериментальную проверку этого уравнения на системах азот — бензол при 25° С и давлениях до 800 атм и водород — бензол при 25° С и давлениях до 500 атм. В результате проверки было установлено, что предложенное Кричевским и Ильинской [1] уравнение хорошо передает полученный Кричевским и Ефремовой [2] экспериментальный материал.

Следует отметить, что уравнение Кричевского — Ильинской

$$RT \ln \frac{f_2}{N_2} = RT \ln K + \int_{P_1^0}^{P} \bar{v}_2 dP - A \cdot (1 - N_1^2) \qquad (1)$$

(где f_2 и N_2 — летучесть и молярная доля растворенного вещества, P_1^0 — давление насыщенного пара чистого растворителя, K — константа Генри при T и P_1^0, $\bar{v}_2$ — парциальный молярный объем растворенного газа при $N_2 = 0$) содержит константу A, зависящую от температуры и давления. В случае систем $N_2 - C_6H_6$ и $H_2 - C_6H_6$ константа A оказалась не зависящей от давления (в пределах ошибок опыта). Для установления ее величины были произведены измерения растворимости и парциальных молярных объемов растворенных газов при высоких давлениях.

В настоящей заметке будет показано, что константа A для обеих систем, изученных Кричевским и Ефремовой, может быть с достаточным приближением вычислена на основании данных о величине парциального молярного объема растворенного газа $\bar{v}_2$ при данной температуре и $P = 1$ атм. При этом мы будем исходить из уравнения *, предложенного нами ранее [3, 4] и базирующегося на теории регулярных растворов [5].

Перепишем для этого уравнение (8) из [4]:

$$RT \ln \frac{f_2}{N_2} = RT \ln K + \bar{v}_2 P - \bar{v}_2 \left[1 - \left(\frac{N_1 \bar{v}_1}{N_1 v_1 + N_2 \bar{v}_2} \right)^2 \right] \cdot \left[\frac{a_2^{1/2}}{\bar{v}_2} - \left(\frac{\Delta E_1}{v_1} \right)^{1/2} \right]^2 \qquad (2)$$

Здесь a — константа уравнения ван-дер-Ваальса, ΔE_1 — энергия испарения чистого растворителя, v_1 — молярный объем чистого растворителя, остальные обозначения те же, что в уравнении (1).

Сопоставляя (1) и (2) и учитывая, что при не очень высоких давлениях (порядка нескольких сотен атмосфер) $\bar{v}_2 P$ лишь незначительно превышает $\int_{P_1^0}^{P} \bar{v}_2 dP$, мы можем написать приближенное равенство:

$$A \simeq \bar{v}_2 \left[\frac{a_2^{1/2}}{\bar{v}_2} - \left(\frac{\Delta E_1}{v_1} \right)^{1/2} \right]^2 \cdot \frac{1 - \left(\frac{N_1 v_1}{N_1 v_1 + N_2 \bar{v}_2} \right)^2}{1 - N_1^2}. \qquad (3)$$

В таблице приведены результаты расчета величины A для систем $N_2 - C_6H_6$ и $H_2 - C_6H_6$ при 25° и давлениях до 500 атм. Исходные данные для

* Это уравнение выведено в предположении независимости $\bar{v}_2$ от P и N.

расчета таковы: $\bar{v}_{N_2}=53$ см³/моль [2]; $\bar{v}_{H_2}=35{,}4$ см³/моль [2]; $(\Delta E/v)_{C_6H_6}=9{,}14$ (кал/см³)$^{1/2}$ [5]; $a_{N_2}=1{,}345\cdot10^6$ атм·(см³)²; $a_{H_2}=0{,}244\cdot10^6$ атм·(см³)²; $v_{C_6H_6}=89{,}3$ см³/моль. Значения A рассчитаны для различных N_2.

Константа A

Система азот—бензол			Система водород—бензол		
N_2	A по формуле (3)	A (Кричевский, Ефремова)	N_2	A по формуле (3)	A (Кричевский, Ефремова)
0,05	44 120	45 000	0,02	28 700	29 700
0,10	45 470		0,04	28 620	
0,15	46 890		0,06	29 680	
			0,08	30 280	
			0,10	30 870	

Рассмотрение данных таблицы показывает, что вычисление по приближенной формуле (3) позволяет определить величину константы A в уравнении (1) с погрешностью, не превышающей 3—4%. При вычислении растворимости эта погрешность обусловливает при давлении 500 атм. максимальную ошибку, равную 2% для системы азот — бензол ($\Delta N_2=\pm0{,}003$) и 1% для системы водород — бензол ($\Delta N_2=\pm0{,}001$), т. е. рассчитываемые растворимости практически совпадают с наблюденными в пределах ошибок опыта. Это обстоятельство является дополнительным подтверждением возможности приближенного предвычисления растворимости газов в жидкостях под давлением с помощью предложенного нами ранее уравнения.

Институт органической химии
Академии Наук СССР
Москва

Поступила
10.X.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Р. Кричевский, А. А. Ильинская, Журн. физ. хим., 19, 621, 1945.
2. И. Р. Кричевский, Г. Д. Ефремова, Журн. физ. хим., 22, 1116, 1948.
3. М. Г. Гоникберг, Журн. физ. хим., 14, 582, 1940.
4. М. Г. Гоникберг, Журн. физ. хим., 21, 745, 1947.
5. Г. Гильдебранд. Растворимость неэлектролитов, ГОНТИ, 1938.

СТАБИЛЬНОСТЬ ПЕРЕСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ

М. Товбин и С. Краснова

Несмотря на то, что пересыщенные растворы представляют значительный интерес как с теоретической, так и практической точек зрения, они в настоящее время исследованы крайне недостаточно. В большинстве работ, посвященных этому вопросу, рассматривались лишь законы кинетики кристаллизации вещества из пересыщенных растворов, свойства же самих растворов исследовались сравнительно мало.

Поэтому вопрос о состоянии вещества в пересыщенных растворах в настоящее время остается совершенно невыясненным. Для решения этого вопроса большое значение может иметь выяснение факторов, определяющих устойчивость пересыщенных растворов.

В настоящей работе мы поставили целью разработать метод количественной оценки устойчивости пересыщенных растворов и выяснить факторы, влияющие на эту величину.

Экспериментальная часть

Наличие резкой границы между метастабильными и лабильными пересыщенными растворами позволяет количественно характеризовать их устойчивость величиной максимального пересыщения, которое можно достигнуть, не вызывая спонтанной кристаллизации раствора*.

Если обозначить максимальную концентрацию пересыщенного раствора, не кристаллизующегося спонтанно через C, а растворимость вещества при данной температуре через C_0, то в качестве меры стабильности пересыщенного раствора можно принять величину

$$\rho = \frac{C - C_0}{C_0}.$$

Для определения этой величины ряд пересыщенных растворов с постепенно повышающейся концентрацией погружают в термостат на определенный промежуток времени и отмечают границу между спонтанно кристаллизующимися растворами (лабильными) и растворами, оставшимися не закристаллизованными (метастабильными). Зная концентрации последнего метастабильного и первого лабильного растворов (отличающиеся на небольшую величину, обычно на 5%), можно с достаточной точностью рассчитать предельную концентрацию C.

Величина ρ, естественно, может зависеть не только от свойств пересыщенного раствора, но также и от условий опыта: перемешивание, температура, скорость охлаждения, длительность промежутка времени, после которого проводится фиксация спонтанной кристаллизации, и т. д.

В первую очередь необходимо было выяснить, насколько сильно влияют все перечисленные факторы на величину ρ, которую мы считаем количественной мерой стабильности пересыщенных растворов.

В качестве объекта для исследования был выбран нитрат калия вследствие того, что он дает достаточно устойчивые пересыщенные растворы.

* Под спонтанной кристаллизацией мы здесь (так же как и в дальнейшем) понимаем кристаллизацию раствора, которая происходит без видимых внешних причин (без внесения зародышей твердой фазы и при отсутствии механического воздействия на пересыщенный раствор).

Примененный препарат KNO_3 предварительно тщательно очищался путем двукратной перекристаллизации.

Методика определения величины ρ сводилась к следующему: 5 навесок KNO_3, отличающихся друг от друга на одинаковую величину (обычно на 5%), количественно переносили в колбочки на 100 мл и к ним добавляли один и тот же объем воды (объем воды рассчитывался так, чтобы все растворы при температуре опыта были пересыщенными). Далее, колбочки нагревали на водяной бане до температуры, при которой все растворы становились ненасыщенными. 5 мл полученных растворов пипеткой осторожно переносили в одинаковые пробирки, которые затем герметически закрывались. Пробирки с растворами оставляли на некоторое время в водяной бане и потом одновременно помещали в штатив, укрепленный в водяном термостате. В термостате пробирки выдерживали в течение определенного промежутка времени. После этого фиксировали границу между лабильными (закристаллизовавшимися) и метастабильными растворами. Величина предельного пересыщения вычислялась как среднее арифметическое концентраций последнего метастабильного и первого лабильного растворов. При такой постановке опытов расхождения между параллельными определениями величины предельного пересыщения обычно не превышали 5%.

Несмотря на это, мы всегда ставили не менее 5 параллельных опытов, и во всех таблицах мы приводим средние из полученных значений.

Необходимо обратить внимание на следующий любопытный факт: спонтанная кристаллизация лабильных пересыщенных растворов обычно протекает с очень большой скоростью, и в течение нескольких секунд после появления едва заметного зародыша раствор закристаллизовывается. Однако изредка наблюдаются случаи медленной кристаллизации; в таких случаях на дно пробирки выпадает маленький кристаллик, который очень медленно растет и может находиться в течение значительного промежутка времени в лабильном пересыщенном растворе, не вызывая появления новых зародышей кристаллизации. Медленная кристаллизация может происходить не только в лабильных, но и в метастабильных пересыщенных растворах. Для объяснения причины этого явления необходимо обратить внимание на то, что нитрат калия, в зависимости от условий, может образовывать три различные кристаллические модификации (из которых при обычной температуре устойчивой является лишь одна).

Кристаллизацию из пересыщенного раствора вызывают лишь зародыши, изоморфные растворенному веществу. В связи с этим, если из раствора (по тем или иным случайным причинам) выпадает зародыш, имеющий неустойчивую (при данных условиях) кристаллическую структуру, он может не вызывать нормальной быстрой кристаллизации.

На правильность такого объяснения указывает значительное различие во внешнем виде кристаллов, выпадающих в случаях быстрой и медленной кристаллизации. Обычно (при быстрой кристаллизации) выпадают большие, хорошо сформированные кристаллы в виде длинных призм. При медленной кристаллизации образуется сросток кристаллов чрезвычайно маленьких размеров (кристаллы эти настолько малы, что нам не удалось выяснить их кристаллографическую характеристику).

Случаи медленной кристаллизации, естественно, не следует учитывать при вычислении предельного перенасыщения.

В первой серии опытов мы выяснили влияние скорости охлаждения раствора на определяемое значение величины ρ. С этой целью мы изменяли разность температур между водяной баней, в которой изготовлялись растворы, и термостатом, изменяя таким образом скорость охлаждения растворов. Результаты определений приведены в табл. 1

Таблица 1

Влияние скорости охлаждения на стабильность пересыщенных растворов KNO_3 в воде; $t = 20°$ C

Разность температур пересыщ. раствора и водного термостата в °C	C_0 $\frac{г.моль}{л}$	C $\frac{г.моль}{л}$	$C - C_0$ $\frac{г.моль}{л}$	ρ
20	2,76	3,89	1,13	0,41
30	2,76	3,72	0,96	0,35
40	2,76	3,75	0,99	0,36
70	2,76	3,76	1,00	0,36

Как видно из таблицы, величина ρ практически не зависит от скорости охлаждения раствора (лишь при очень малой скорости охлаждения полу-

чаются несколько увеличенные значения ρ). Несмотря на это, мы во всех дальнейших опытах поддерживали примерно постоянную скорость охлаждения раствора, нагревая его (на водяной бане) на 40° выше температуры термостата.

Далее, следовало выяснить, как зависит определяемая величина ρ от продолжительности опыта (т. е. от выбора промежутка времени, после которого фиксируется спонтанная кристаллизация). С этой целью мы определяли величину ρ, меняя продолжительность наблюдений от 5 мин. до 6 час. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость величины ρ от продолжительности опыта. Для водных растворов KNO_3; $t = 20°$ С

Продолжительность опыта в минутах	C_0 $\frac{г.моль}{л}$	C $\frac{г.моль}{л}$	$C - C_0$ $\frac{г.моль}{л}$	ρ
5	2,76	4,00	1,24	0,45
15	2,76	3,89	1,13	0,41
30	2,76	3,75	0,99	0,36
120	2,76	3,78	1,02	0,37
360	2,76	3,72	0,96	0,35

Как видно из таблицы, по мере увеличения отрезка времени t (после которого происходит фиксация кристаллизации) величина ρ сначала падает, но уже при $t = 30$ мин. достигает предельного значения, практически не зависящего от дальнейшего увеличения t (по крайней мере не меняющегося при увеличении продолжительности опыта до 6 час.) *.

В дальнейшем нами было установлено, что найденная величина предельного пересыщения также не зависит ни от размера применяемых в опытах пробирок, ни от материала, из которого они изготовлялись.

Приведенные данные показывают, что величина ρ практически не зависит от условий опыта и поэтому может служить одной из количественных характеристик стабильности пересыщенного раствора. В следующих сериях опытов мы изучили влияние разнообразных факторов на стабильность пересыщенных растворов.

Влияние температуры

Для выяснения влияния температуры на стабильность пересыщенных растворов KNO_3 мы определили величину ρ при температурах 0, 10, 20, 30 и 40° С. Методика была такая же, как и раньше (при всех температурах кристаллизация фиксировалась через 30 мин. после погружения растворов в термостат; скорость охлаждения растворов также поддерживалась примерно одинаковой). Результаты определений приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, с повышением температуры стабильность пересыщенных растворов KNO_3 закономерно уменьшается. Зависимость величины ρ от температуры хорошо описывается уравнением $\rho = A\ e^{B/T}$, где A и B — постоянные величины (рис. 1).

Наблюдаемый характер зависимости стабильности пересыщенных растворов от температуры легко можно объяснить, исходя из следующих соображений.

* Все же в последующих опытах мы фиксировали кристаллизацию через одно и то же время после погружения растворов в термостат (через 30 мин.).

Таблица 3

Влияние температуры на стабильность пересыщенных растворов KNO_3 в воде

t °C	C_0, $\frac{г.моль}{л}$	C, $\frac{г.моль}{л}$	$C - C_0$, $\frac{г.моль}{л}$	ρ
0	1,25	2,03	0,78	0,62
10	1,96	2,78	0,81	0,41
20	2,76	3,75	0,99	0,36
30	3,83	4,84	1,02	0,26
40	4,97	6,00	1,03	0,20

При увеличении температуры возрастает вероятность образования зародышей кристаллизации при данном относительном пересыщении раствора; поэтому спонтанная кристаллизация, наступающая тогда, когда вероятность образования зародышей кристаллизации достигает определенного значения, начинается при тем меньшем относительном пересыщении раствора, чем выше его температура *.

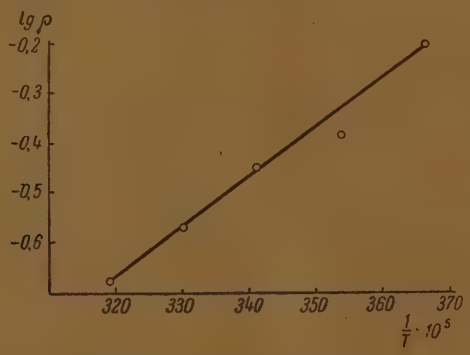


Рис. 1. Влияние температуры на стабильность пересыщенных растворов KNO_3 в воде

Влияние посторонних примесей

В следующей серии опытов мы изучили влияние посторонних электролитов на стабильность пересыщенных растворов KNO_3. В качестве посторонних электролитов применялись $NaNO_3$ (соль с одноименным ионом) и NaCl (соль, не содержащая одноименных ионов). Для выяснения влияния электролитов мы приготовляли пересыщенные растворы KNO_3 с определенными добавками посторонней соли и определяли границу между метастабильными и лабильными пересыщенными растворами (как и в предыдущих сериях опытов). Параллельно определялась растворимость KNO_3 в растворах $NaNO_3$ (и NaCl). Величина ρ вычислялась так же, как и раньше. Все определения выполнены при 20° С. Результаты опытов приведены в табл. 4.

* Понижение стабильности может обусловливаться также уменьшением вязкости растворителя при повышении температуры; однако этот момент, повидимому, играет лишь второстепенную роль (см. ниже).

Таблица 4

Влияние электролитов на стабильность пересыщенных растворов KNO_3; $t = 20°$ C

Растворитель	C_0 $\frac{г.моль}{л}$	C $\frac{г.моль}{л}$	$C - C_0$ $\frac{г.моль}{л}$	ρ
Вода	2,76	3,75	0,99	0,36
0,1 N $NaNO_3$	2,74	3,82	1,08	0,39
1,0 N $NaNO_3$	2,20	3,63	1,43	0,65
3,0 N $NaNO_3$	1,41	3,58	2,17	1,55
0,1 N NaCl	2,81	3,76	0,95	0,34
1,0 N NaCl	2,84	3,72	0,88	0,31

Как видно из табл, 4. наличие в растворе посторонних электролитов очень мало влияет на абсолютное значение максимальной концентрации метастабильного пересыщенного раствора (это особенно заметно в случае примесей соли, не имеющей одноименных ионов).

В связи с этим посторонние электролиты влияют на стабильность пересыщенных растворов KNO_3 лишь косвенно, изменяя его растворимость.

Соль с одноименным ионом резко понижает растворимость KNO_3 и поэтому она вызывает значительное увеличение ρ (увеличение максимального относительного пересыщения).

Соли, не имеющие одноименных ионов (NaCl), лишь незначительно изменяют растворимость KNO_3 (вызывая некоторое увеличение C_0), и поэтому наличие таких примесей мало влияет на величину ρ.

Полученные результаты указывают на наличие связи между стабильностью пересыщенного раствора нитрата калия и его растворимостью в данном растворителе. Для проверки этого вывода мы определили стабильность пересыщенных растворов KNO_3 в спирто-водных смесях. Определения проводились при 20° С.

Результаты опытов приведены в табл. 5.

Таблица 5

Стабильность пересыщенных растворов KNO_3 в спирто-водных смесях; $t = 20°$ C

Растворитель	C_0 $\frac{г.моль}{л}$	C $\frac{г.моль}{л}$	$C - C_0$ $\frac{г.моль}{л}$	ρ
Вода	2,76	3,75	0,99	0,36
0,3 M CH_3OH	2,69	3,78	1,10	0,41
0,6 M CH_3OH	2,59	3,73	1,14	0,44
1,5 M CH_3OH	2,29	3,40	1,11	0,48
2,25 M CH_3OH	2,17	3,04	0,87	0,40
0,11 M C_2H_5OH	2,73	4,00	1,27	0,47
0,22 M C_2H_5OH	2,64	3,68	1,04	0,41
0,65 M C_2H_5OH	2,47	3,52	1,05	0,42
1,08 M C_2H_5OH	2,31	3,27	0,96	0,41
0,06 M $C_5H_{11}OH$ (изо)	2,73	3,83	1,10	0,40
0,11 M $C_5H_{11}OH$ (изо)	2,68	3,63	0,95	0,35
0,28 M $C_5H_{11}OH$ (изо)	2,65	3,49	0,84	0,32

Как видно из табл. 5, примеси спиртов заметно влияют на стабильность пересыщенных растворов KNO_3. В отличие от действия посторонних элек-

тролитов, примеси спиртов влияют не только на значение ρ, но и на величину предельного пересыщения раствора. При небольшом содержании спирта предельное пересыщение несколько возрастает, а в дальнейшем, по мере уменьшения растворимости, становится значительно меньше, чем в воде. Весьма характерны кривые зависимости стабильности пересыщенного раствора KNO_3 от содержания спирта в смеси (рис. 2).

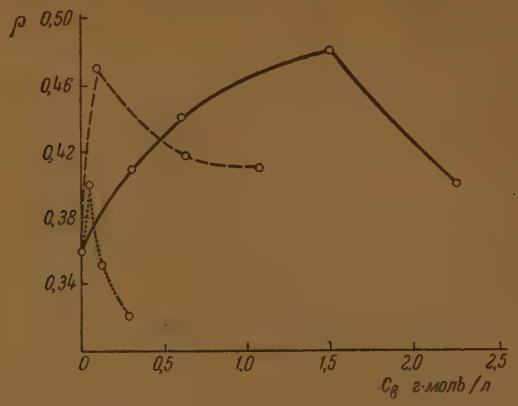


Рис. 2. Влияние примесей поверхностно-активных веществ на стабильность пересыщенных растворов KNO_3; ———— CH_3OH; — — — C_2H_5OH; ..... $C_5H_{11}OH$(изо)

Как видно из рис. 2, кривые зависимости ρ от концентрации спирта имеют максимум при сравнительно небольших концентрациях спирта в растворе. Положение и величина максимума на кривых закономерно изменяются с увеличением молекулярного веса спирта. При повышении молекулярного веса спирта его стабилизирующее действие уменьшается, а максимум стабильности перемещается в область меньших концентраций спирта. Стабилизация пересыщенных растворов KNO_3 небольшими добавками спирта, как нам кажется, может быть объяснена только их поверхностной активностью. Можно предположить, что спирты, адсорбируясь из раствора на первичных зародышах (появление которых, повидимому, предшествует началу спонтанной кристаллизации), затрудняет их рост до размеров, способных вызвать кристаллизацию. Для проверки этого предположения мы изучили влияние других поверхностно-актив-

Таблица 6

Влияние примесей поверхностно-активных веществ на стабильность пересыщенных растворов KNO_3; $t = 20°$ C

Растворитель	C_0 г.моль/л	C г.моль/л	$C - C_0$ г.моль/л	ρ
Вода	2,76	3,75	0,99	0,36
HCOOH 0,05 N	2,77	4,04	1,27	0,46
» 0,1 N	2,80	4,14	1,34	0,48
» 0,2 N	2,80	4,09	1,29	0,46
» 0,5 N	2,84	4,14	1,30	0,46
CH_3COOH 0,05 N	2,72	3,94	1,22	0,45
» 0,1 N	2,78	4,05	1,27	0,46

ных веществ на стабильность пересыщенных растворов KNO_3. В качестве поверхностно-активных веществ мы применяли муравьиную и уксусную кислоты. Результаты определений стабильности растворов KNO_3 в присутствии примесей $HCOOH$ и CH_3COOH приведены в табл. 6.

Проведенные опыты показывают, что небольшие примеси органических кислот (подобно примесям спиртов) заметно повышают стабильность пересыщенных растворов KNO_3. По мере увеличения содержания кислоты в растворе ее стабилизирующее действие увеличивается, достигая предельного значения, не изменяющегося при дальнейшем увеличении концентрации кислоты.

Влияние вязкости среды

Представляло интерес выяснить также влияние вязкости растворителя на стабильность пересыщенных растворов. Для повышения вязкости среды мы добавляли к водным растворам KNO_3 агар-агар, желатину, гумми-арабик и глюкозу. Измерения проводились при 20° С.

Результаты приведены в табл. 7.

Таблица 7

Влияние вязкости среды на стабильность пересыщенных растворов KNO_3; $t = 20°$ С

Растворитель	C_0 $\frac{г.моль}{л}$	C $\frac{г.моль}{л}$	$C - C_0$ $\frac{г.моль}{л}$	ρ
Вода	2,76	3,75	0,99	0,36
Агар-агар 0,1%	2,77	3,87	1,09	0,39
» 0,2%	2,78	4,08	1,30	0,47
Желатина 0,1%	2,70	3,78	1,08	0,40
» 0,2%	2,69	3,79	1,10	0,42
» 0,4%	2,69	3,97	1,28	0,48
» 1,0%	2,72	3,92	1,20	0,44
Гумми-арабик 1,0%	2,78	3,66	0,89	0,32
» » 3,0%	2,79	3,72	0,93	0,33
Глюкоза 50%	2,05	2,75	0,70	0,34

Как и следовало ожидать, влияние вязкости сравнительно не велико и может значительно перекрываться другими факторами, изменяющими стабильность пересыщенных растворов (на это указывает тот факт, что стабильность пересыщенного раствора KNO_3 даже несколько уменьшается в присутствии примесей гумми-арабика и в концентрированных растворах глюкозы, несмотря на высокую вязкость этих растворов).

Выводы

1. В работе показано, что стабильность пересыщенного раствора может быть количественно охарактеризована величиной его максимального относительного пересыщения $\rho = \frac{C - C_0}{C_0}$, где C — максимальная концентрация метастабильного пересыщенного раствора (не кристаллизующегося спонтанно) и C_0 — растворимость вещества при данной температуре.

2. Разработан метод определения максимального пересыщения раствора и показано, что величина ρ практически не зависит от случайных условий опыта.

3. Исследована зависимость стабильности пересыщенных растворов KNO_3 от температуры. При повышении температуры стабильность пере-

сыщенного раствора уменьшается, причем хорошо оправдывается соотношение: $\rho = A\,e^{B/T}$, где A и B — постоянные величины.

4. Исследовано влияние посторонних электролитов на стабильность пересыщенных растворов KNO_3. Наличие посторонних электролитов практически не влияет на максимальную концентрацию метастабильного пересыщенного раствора. В связи с этим посторонние электролиты влияют на стабильность пересыщенных растворов KNO_3 лишь косвенно, изменяя его растворимость.

5. Исследовано влияние примесей поверхностно-активных веществ (спиртов и кислот) на стабильность пересыщенных растворов KNO_3. Небольшие примеси поверхностно-активных веществ заметно стабилизируют пересыщенные растворы KNO_3. Стабилизирующее действие поверхностно-активных веществ закономерно изменяется в гомологическом ряду по мере увеличения их молекулярного веса.

6. Исследована зависимость стабильности пересыщенных растворов KNO_3 от вязкости среды. При увеличении вязкости среды стабильность пересыщенных растворов KNO_3 изменяется незначительно.

Институт
усовершенствования провизоров
Киев

Поступила
25.IX.1948

ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ

ПРИОРИТЕТЕ А. Н. ЩУКАРЕВА В УСТАНОВЛЕНИИ ЗАКОНА КИНЕТИКИ РАСТВОРЕНИЯ

М. С. Ничик

В научной литературе принято приписывать первую формулировку уравнения инетики растворения твердого тела американским ученым А. Нойесу и В. Уитней, оторыми оно было приведено в статье: «The rate of solution of solid substances in their wn solutions» в Journal of American Chemical Society в конце 1897*, а также в Zeitschrift ir physikalische Chemie в конце 1897 **. Уравнение растворения твердого вещества его собственном растворе А. Нойес и В. Уитней вывели в следующей форме:

$$-\frac{dx}{dt} = C(S - x), \tag{1}$$

де S — концентрация насыщенного раствора; x — концентрация раствора в момент t; — постоянная растворения; t — время растворения.

В действительности же впервые научно обоснованное уравнение кинетики раство-ения было дано профессором Харьковского технологического института Александром иколаевичем Щукаревым в начале 1896 г. и приведено в его статье: «Распределение еществ между двумя несмешивающимися растворителями», напечатанной в Журнале усского физико-химического общества за апрель 1896 г.***

Уравнение Щукарева имеет следующий вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = K\Pi(a - c), \tag{2}$$

де K — коэффициент растворения; c — концентрация раствора в данный момент (t); — предел растворимости; Π — действующая поверхность твердого тела.

Сравнивая уравнения (1) и (2), мы видим, что уравнение (1) Нойеса и Уитнея не учи-ывает изменения величины поверхности Π растворяемого тела. Ошибка Нойеса и Уитнея была исправлена позже, в 1900 г. Бруннером и Толлочко, которые ввели в равнение величину поверхности растворяемого тела F.

Таким образом приоритет установления основного закона кинетики растворения вердых тел принадлежит русскому ученому проф. А. Н. Щукареву.

Уманский сельскохозяйственный институт
Умань

Поступила
11.XI.1948

---

* J. Am. Ch. Soc., 19, 930, 1897.
** Z. phys. Chem., 23, 689, 1897.
*** ЖРФХО, 28, 604, 1896.

ИСПРАВЛЕНИЕ К СТАТЬЕ Г. М. ПАНЧЕНКОВА «ОТВЕТ НА СТАТЬЮ ХЕЙНА О ТЕОРИИ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТЕЙ Г. М. ПАНЧЕНКОВА».

Журн. физ. хим. 23, 500, 1949.

На стр. 500 строку 13 следует читать:

$$\eta = f_s \varkappa r^2 M^{-5/6} \rho^{4/3} T^{1/2} e^{\varepsilon/RT} (1 - e^{-\varepsilon/RT})^2 \qquad (1)$$

ВЛИЯНИЕ МЕЖДУМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

П. П. Шорыгин

При исследовании строения молекул и при анализе по спектрам комбинационного рассеяния света обычно пользуются данными, полученными для жидкого состояния, так как они более доступны для эксперимента. Характер искажения спектра под влиянием междумолекулярных сил при этом часто остается неизвестным. Пренебрежение этим искажением при сравнении спектров различных соединений, полученных в разных растворителях и при разных концентрациях, может, однако, привести к ошибкам даже в качественных суждениях. Сравним, например, положение полосы C=O у ацетофенона и нафтилкетона: если для получения спектра первого был взят раствор в хлороформе, а для второго — в гексане, то значение частоты окажется соответственно 1684 и 1691 см$^{-1}$, т. е. у второго — частота выше; если же рассматривать спектры чистых (расплавленных) соединений, то соотношение будет обратным.

Некоторые авторы исследовали спектры расплавов и кристаллов и использовали небольшие различия в частотах порядка 2—10 см$^{-1}$ для выводов, иногда ошибочных, относящихся к вопросам строения; они повидимому считали, что частоты чистых соединений есть истинная характеристика молекул, и пользовались приборами с малой дисперсией и съемками при высоких температурах для того, чтобы получить данные, хотя бы неполные, но относящиеся к кристаллам или расплавам чистых соединений.

С другой стороны, влияние междумолекулярного взаимодействия на спектры может быть источником сведений о силах, действующих между молекулами в жидкости, и об изменении состояния отдельных частей в сложных молекулах, например, отдельных химических связей.

Однако точных систематических исследований влияния междумолекулярного взаимодействия на колебательные спектры до сих пор не производилось.

Теоретически эта проблема рассматривалась многократно, однако в работах в этой области было много недочетов.

В работе Бухгейма [1], влияние междумолекулярного взаимодействия трактуется как изменение частоты осциллятора, помещенного в постоянное электрическое поле. Если в отсутствие поля частота двухатомной молекулы зависит от силовой постоянной связи f, то в поле (с компонентами E_1 и E_2 вдоль связи и перпендикулярно к ней) вторая производная потенциальной энергии U по ядерной координате q, по Бухгейму, будет определяться выражением

$$\frac{\partial^2 U}{\partial q^2} = f - \frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2} E_1 - \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \alpha_1}{\partial q^2} E_1^2 + \frac{\partial^2 \alpha_2}{\partial q^2} E_2^2\right), \qquad (1)$$

где μ — электрический момент диполя, α — поляризуемость молекулы.

В зависимости от ориентации молекулы относительно поля второй член, $\frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2} E_1$, будет иметь положительный или отрицательный знак. Считая все ориентации равновероятными, Бухгейм приписывает этому члену

расширение линии комбинационного рассеяния, а последнему двучлену, в который входят квадраты E, снижение колебательной частоты.

В действительности, у существенно полярных жидкостей, где смещение полос велико и интерпретация его представляет интерес, при обычных температурах имеет место преимущественная взаимная ориентация молекул; поэтому отрицательные и положительные значения E_1 не равновероятны и член $\frac{\partial^2\mu}{\partial q^2} E_1$ определяет не только расширение, но и смещение, которое может быть больше, чем смещение, приписываемое индукционному влиянию поля.

Бухгейм механически переносит расчеты влияния искусственного однородного и постоянного электрического поля на одиночную молекулу на случай поля молекул жидкости, не принимая во внимание сил отталкивания, производные которых по координате сравнимы по величине с производными электростатических сил притяжения.

Недостаточна также трактовка взаимодействия колебаний одинаковых осцилляторов, как причины, вызывающей только расширение полосы. В действительности взаимодействие, например, двух одинаковых осцилляторов вызывает расщепление частоты на две, не одинаковой интенсивности. При антипараллельной ориентации диполей одна из компонент должна быть активна только в спектре комбинационного рассеяния, другая — только в инфракрасном спектре. У реальных полярных жидкостей может наблюдаться несимметричное расширение полос и несоответствие между положениями максимумов в спектрах рассеяния и поглощения. (Такое несоответствие может быть связано также с тем, что у молекул, деформированных в разной степени, параметры $\frac{\partial\alpha}{\partial q}$ и $\frac{\partial\mu}{\partial q}$ изменены по-разному.)

Кирквуд [2] принял модель колеблющегося диполя в среде с известной диэлектрической постоянной D и пришел к формуле, согласно которой смещение частоты возрастает пропорционально величине $\frac{D-1}{2D+1}$, и считал, что оно пропорционально также квадрату производной $\frac{\partial\mu}{\partial q}$; он сводил эффект к индукционному взаимодействию диполя с однородной поляризуемой средой. Бауэр и Мага [3] получили сходную формулу, но учли в ней также изменение частоты вследствие деформации молекулы, обусловленной взаимодействием с поляризуемой средой. В обоих случаях дифференцирование производилось так, как это следовало, если бы диэлектрическая постоянная определялась только электронной поляризуемостью.

Волькенштейн [6] рассмотрел модель их двух одинаковых двухатомных молекул при наличии трех видов ван-дер-ваальсова взаимодействия и показал, что наибольшую роль играет ориентационный эффект. Он исходил из выражения для энергии взаимодействия $\frac{2\mu^4}{3kTR^6}$ и определил производную по ядерной координате, принимая за переменные все четыре сомножителя μ^4*. Согласно этому изменение частоты зависит от величин

$$\frac{\partial\mu}{\partial q} \text{ и } \frac{\partial^2\mu}{\partial q^2}.$$

* Лучше принять за переменные только два сомножителя, μ_1 и μ_2, так как происхождение других связано со статистическим распределением вероятностей различных ориентаций, которое в процессе нормального колебания не изменяется. Тогда при взаимодействии неодинаковых диполей мы получим зависимость только от второй производной μ. С этим связана неудовлетворительность ранее упомянутых формул.

Относительно причин смещения полосы OH растворов спиртов мы ограничимся замечаниями о том, что некоторые авторы сводят их к деформации молекулы или изменению веса ионного состояния связи OH. Было предложено также объяснение [5], сводящее смещение к тому, что при увеличении колебательной энергии связи OH происходит уменьшение колебательной энергии связи H·····O *. Полной ясности в этом вопросе нет, но важная роль деформации здесь несомненна (см., например, [4]).

Мы не будем больше останавливаться на вопросе о смещении полос XH и рассмотрим влияние междумолекулярного взаимодействия на частоты других групп (C = O, C — Hal, CN и др.).

Приблизительные оценки влияния ван-дер-ваальсова взаимодействия на колебательные частоты на примерах полярных молекул органических соединений (основанные на литературных данных о порядке величин поляризуемости, дипольных моментов и их производных) и приведенные ниже опытные данные позволяют считать, что действительное смещение частот в растворах обусловлено несколькими причинами, среди которых должны иметь большое значение: электрическая ангармоничность колебания, $\frac{\partial^2\mu}{\partial Q^2}$, при наличии преимущественных ориентаций диполей, деформация полярной молекулы в поле соседних полярных молекул, взаимодействие колебаний одинаковых молекул при наличии преимущественных ориентаций и при отличии от нуля производных $\frac{\partial\mu}{\partial Q}$ и $\frac{\partial^2\mu}{\partial Q^2}$.

Наблюдаемое смещение полосы можно себе представить как сумму смещений, обусловленных этими эффектами, а также другими факторами (в частности, индукционным эффектом, а также отталкиванием).

Индукционное взаимодействие следует рассматривать прежде всего как взаимодействие колеблющегося диполя с поляризуемой средой; оно является второстепенным фактором.

Для того чтобы наглядно показать, какие параметры определяют значение ориентационного эффекта, рассмотрим простейший случай взаимодействия молекулы с другой, не идентичной полярной молекулой. Если энергию взаимодействия определить выражением $a\mu_1^2\mu_2^2$, то для второй производной по ядерной координате получим:

$$a\frac{\partial^2\mu_1}{\partial q_1^2}\mu_1\mu_2^2.$$

Смещение, вызванное взаимодействием колебаний одинаковых диполей, может иметь для спектров комбинационного рассеяния и инфракрасных спектров не одинаковое значение и знак. Если преимущественная ориентация двух диполей близка к антипараллельной, то для спектров рассеяния соответствующее смещение должно быть отрицательным, для инфракрасных спектров — положительным. При последовательном линейном расположении диполей смещение отрицательно и одинаково для обоих видов спектров. При наличии комплексов из ассоциированных молекул преимущественные ориентации более резко выражены и перечисленные эффекты усилены. (Что касается возможности частичного образования ковалентной связи между молекулами в таких комплексах, то мы заметим, что само по себе наличие слабой упругой междумолекулярной связи должно приводить, вообще говоря, к незначительному повышению колебательной частоты молекулы A — B; однако изменение жесткости самой связи A — B должно сказываться на частоте гораздо сильнее. Поэтому по изменению частот вопрос решить трудно.)

Приближенная оценка действительного изменения частоты двух одинаковых молекул при антипараллельной ориентации полярных связей,

* Эта трактовка не дает объяснения того, что большое смещение полосы OH наблюдается и при наличии внутримолекулярной водородной связи и того, что полосы C=O расширяются гораздо меньше, чем полоса OH.

при допущении того, что на концах диполей имеются точечные заряды, зависящие от междуатомного расстояния, показывает, что смещение частоты в спектре рассеяния может составить величину порядка нескольких см$^{-1}$. Различия во взаимных ориентациях соседних молекул реальной жидкости должны обусловить значительное расширение полосы, имеющее такой же порядок величины, как и смещение.

Если в колебании многоатомной молекулы принимает участие несколько полярных связей, можно для квадрата частоты принять выражение:

$$\sum_{n,m}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial q_n \partial q_m}+\frac{\partial^2 V}{\partial q_n \partial q_m}\right)\frac{\partial q_n}{\partial Q_i}\,\frac{\partial q_m}{\partial Q_i}, \qquad (2)$$

где U — потенциальная энергия изолированной молекулы, q — естественная координата, Q — нормальная координата, V — потенциальная энергия междумолекулярного взаимодействия.

Экспериментальные исследования

Для того чтобы определить на опыте действительные масштабы и характер влияния междумолекулярных сил, нами были изучены спектры многочисленных органических соединений в различных растворителях с выяснением концентрационной и температурной зависимостей.

Для этой цели были применены приемы точного измерения частот ($\pm$0,3—0,5 см$^{-1}$). Исследования производились с помощью трехпризменного спектрографа с линейной дисперсией около 9 Å/мм в области 4400 Å. Для возбуждения спектра использовалась ртутная линия 4358,3 Å.

Таким путем были измерены характерные частоты в спектрах нитросоединений, кетонов, нитрилов, галоидопроизводных и др.

Измерения показали, что спектры неполярных жидких соединений мало изменяются при растворении вещества, в то время как в спектрах полярных соединений наблюдается существенное смещение полос, относящихся к полярным связям, и гораздо меньшее смещение остальных линий. Эта особенность может быть использована для интерпретации спектров — для того чтобы различать принадлежность близлежащих линий (примеры такого применения были приведены в некоторых наших работах).

Естественно полагать, что характеристические частоты полярных связей двух атомов, ни один из которых не является концевым, должны быть менее чувствительными к влиянию междумолекулярного взаимодействия. Пространственное расположение атомов и доступность для влияния соседних молекул должны играть большую роль.

В качестве примера, показывающего малую чувствительность частот малополярных соединений, приведем в табл. 1 положение полосы стирола, относящейся к двойной связи C=C, в разных растворителях. Из табл. 1 видно, что различия между цифрами не превышают возможной ошибки опыта.

Таблица 1

Растворитель	Частота (см$^{-1}$)
Нитробензол	1 630,9
Ацетон	1 631,1
CCl_4	1 630,7
Чистый стирол	1 630,7

Спектры кетонов

В спектрах кетонов, нитросоединений и других полярных соединений было найдено существенное смещение полос полярных групп в разных растворителях.

Из числа кетонов были исследованы ацетон и ацетофенон. Измерено положение трех важнейших полос ацетофенона, лежащих в области 1000, 1600 см$^{-1}$ (относящихся к бензольному кольцу) и 1700 см$^{-1}$ (валентное колебание карбонильной группы). Здесь наблюдалось постоянство «бензольных» частот (I и II) и изменения частоты группы C=O (III) (табл. 2). (Концентрации растворов составляли около 5%, кроме растворов в кислотах, где они были равны ~20%.)

Таблица 2

Растворитель	Д. К.	Частоты			Частоты C=O по Котесвараму
		I	II	III	
Гексан	1,9	—	—	1 695	—
Циклогексан	2,0	1 000,7	1 600,5	1 695	—
Бензол	2,3	—	—	1 691	—
CCl_4	2,2	1 001,5	1 600,5	1 690	—
Эфир	4,3	—	—	1 690	—
Каприловая кислота	—	—	—	1 689,5	—
Бромистый этил	9,5	—	—	1 689	—
Диоксан	2,2	—	—	1 688	—
Нафталин	2,5	—	—	1 687	—
Стирол	—	—	—	1 687	—
Бензонитрил	26	—	—	1 686	—
Ацетон	21	1 000,8	1 600,0	1 686,0	—
Нитробензол	34	—	—	1 685,5	—
Пиридин	12	—	—	1 685,0	—
Хлороформ	5	—	—	1 684	1 678
Метанол	33	1 001,2	1 600,7	1 677,5 и 1 689	1 678
Уксусная кислота	6	1 001,0	1 601,0	1 669 и 1 689	—
Муравьиная кислота	—	—	—	1 665 ± 10	—
Дихлоруксусная кислота	—	—	—	1 660 ± 15	—
Чистый жидкий ацетофенон	17	1 001,0	1 599,3	1 683,2	1 678

В табл. 2 растворители расположены в порядке их возрастающего влияния на частоту C=O. Последовательность растворителей лишь немного похожа на ту, которая наблюдается для полосы OH у растворов спиртов. Можно заметить, что снижение частоты C=O усиливается в ряду бездипольных растворителей: гексан — бензол — нафталин вместе с ростом поляризуемости среды; с другой стороны, эффект усиливается в ряду полярных растворителей: эфир — бромистый этил — ацетонитрил вместе с ростом полярности. Однако общего соответствия во всех случаях и тем более соответствия между снижением частоты и диэлектрической постоянной растворителя (второй столбец, Д. К.) не наблюдается. Формула Кирквуда, так же как и формула Бауэра и Мага, полученными данными во всяком случае не подтверждаются.

Особенно большие изменения в спектре (смещение и расширение полосы C=O) имеют место в растворителях, молекулы которых способны образовывать водородную связь (хлороформ, метанол, кислоты). Особое место занимает чистая жидкость, где снижение частоты весьма значительно.

Заметим, что по данным Котесварама [7], производившего подобные исследования с ацетофеноном, частота C=O совершенно одинакова в разных растворителях. В действительности она не только смещается, но у растворов в метаноле и уксусной кислоте даже расщепляется на

две компоненты (одинаковой интенсивности). Можно полагать, что в этом случае приблизительно равновероятны два состояния карбонильной группы, отвечающие более сильному и более слабому взаимодействию с молекулами спирта.

Таблица 3

	Спектры комб. рассеяния				Инфракрасные спектры		
	Наши данные		Дадье [8]	Эдсалл [12]	Прайс [10]	Горди [9]	Хартвелл [11]
Ацетон в парах	—	—	—	—	+15	—	—
Ацетон в растворах							
Растворители							
Гексан	—3,3	+12,0	—	—	—	—	—
CCl_4	—	+ 8,5	—	—	—	—	+6
Хлороформ	—	+ 0,5	—10	—	—	—19	—1
Вода	—	—10,0	—	—1	—	—	—
Чистый жидкий ацетон	786,3	1 710,0	1 714	1 703	1 710	1 740	1 718

Результаты исследования спектров растворов ацетона сопоставлены в табл. 3. Во втором столбце приведены частоты полносимметричного колебания, относящегося главным образом к связям C — C, в следующих столбцах — частота карбонильной группы ацетона и соответствующие смещения в растворах. В четвертом и пятом столбцах для сравнения приведены результаты, полученные Дадье [8] и Эдсаллом [12], точность которых, однако, недостаточна. В трех последних столбцах приведены отдельные результаты измерений частот полос поглощения в инфракрасных спектрах. Данные Горди [9] очевидно менее точны.

Сравнивая полученные нами данные для ацетона и ацетофенона, мы видим, что больших различий между алифатическим и ароматическим кетонами здесь нет. Это находится в соответствии с тем, что между ними нет больших различий в полярности. Так как в свойствах поляризуемости различия, напротив, очень велики, то эти опытные данные могут служить доводом в пользу высказанного выше мнения о неудовлетворительности теории Бухгейма.

Так как молярная концентрация в единице объема у чистого жидкого ацетона примерно вдвое больше, чем у ацетофенона, то можно было ожидать у ацетона большего интервала смещений частот при переходе от чистой жидкости к растворам в индиферентных растворителях. С другой стороны, при рассмотрении всех таблиц можно заметить, что частоты полярных групп, как правило, ниже в растворителях ароматического ряда. В связи с этим смещение должно быть, напротив, несколько больше в ацетофеноне. Повидимому, влияние обоих факторов здесь компенсируется. В нафтилкетонах второй фактор очевидно играет большую роль — здесь интервал смещения значительно больше, чем у ацетофенона (смещение в гексане на 16 $см^{-1}$). В связи с этим небезынтересно напомнить об аномалиях в дипольных моментах в нафталиновых растворах.

Относительно частоты ацетона 786 заметим, что непосредственное влияние поля на неполярные связи C — C, заэкранированные другими связями, не могло бы обусловить наблюдаемого смещения; причины последнего следует искать в участии других связей в данном колебании и в деформации молекулы (в частности, в изменении жесткости связей C — C).

Представляло большой интерес установить, наблюдается ли смещение частоты карбонильной группы в том случае, когда эта группа участвует во внутримолекулярной водородной связи.

На примере метилсалицилата было установлено, что смещение имеет место. В гексановом растворе оно составляет +8 см$^{-1}$ (см. табл. 4), т. е. несколько меньше, чем у метилбензоата (+11 см$^{-1}$).

Таблица 4

Растворитель	Частота C = O метилсалицилата
Гексан	1 686
Ацетонитрил	1 680,5
Дихлоруксусная кислота	1 677
Чистый метилсалицилат	1 677,5

Некоторое уменьшение смещения следует отнести к тому, что расположение атомов, несущих заряд, здесь менее благоприятствует взаимному приближению и ориентации полярных молекул. Тот факт, что участие группы C=O в водородной связи мало отражается на чувствительности частоты этой группы к влиянию междумолекулярного взаимодействия является косвенным указанием в пользу того, что смещение полосы C=O в полярных растворителях не обусловлено образованием междумолекулярных связей за счет «побочных валентностей».

Интересно, что при растворении метилсалицилата в дихлоруксусной и уксусной кислотах не наблюдается ни расщепления полосы C = O, ни аномального большого расширения и смещения (в противоположность, например, ацетофенону); следовательно, внутримолекулярная водородная связь под влиянием этих кислот не претерпевает существенных изменений.

Спектры нитрилов и галоидопроизводных

В табл. 5 приведены смещения частот группы CN бензонитрила и ацетонитрила в растворах с концентрациями 5—10%.

Таблица 5

Растворитель	Д. К.	Смещение частоты CN	
		бензонитрила	ацетонитрила
Гексан	2	+4,0	+3,8
Метанол	33	+3,5	+3,5
Хлороформ	5	+2,0	+3,0
Ацетон	21	—	+2,3
Бензол	2	+1,2	+1,0
Ацетофенон	17	+0,5	—0,3
Частота чистой жидкости	—	2 228,8	2 252,0

Здесь нет большой разницы между поведением ароматического и алифатического соединения; это обстоятельство представляет интерес потому,

что свойства поляризуемости у этих соединений резко различаются (см. выше об уравнении 1).

Порядок растворителей в таблицах для нитрилов и кетонов различный; обращает внимание незначительность снижения частоты CN в метаноле и хлороформе.

В табл. 6 приведены значения частот полосы C — Br у ряда галоидных алкилов и их смещений в растворах (концентрации растворов около 10%).

Таблица 6

Растворитель	Смещение полос C—Br							
	Бромистый метил	Бромистый этил	Бромистый пропил		Бромистый изобутил		Бромистый нонил	
Гексан	+6,5	+7	+4,0	+3,5	+2,0	+4,0	+3	+3
Хлористый этил	—	+1,5	—	—	—	—	—	—
Бромистый этил	—	0	—	—	+0,5	+0,2	—	—1
Иодистый этил	—	+1,5	—	—	—	—	—	—
Метанол	—	+0,5	—	—	—	—	—	—
Ацетон	—	—0,5	—1,5	—2,2	—1,5	—2,5	—	—
Частота чистой жидкости	597,6	560,3	563,3	648,0	622,0	652,0	565,3	647,0
Частота паров *	+10	—	—	—	—	—	—	—

* По литературным данным.

С удлинением углеродной цепи эффект смещения в гексане уменьшается; это объясняется тем, что при наличии длинных цепей количество полярных групп C—Br в единице объема и вероятность их сближения в чистой жидкости уменьшены.

Частоты двух поворотных изомеров в одном случае реагируют на разбавление гексаном одинаково, в другом случае различно. В соответствии с меньшей чувствительностью к влиянию междумолекулярного взаимодействия полосы 622 $см^{-1}$ по сравнению с полосой 652 $см^{-1}$ у изобутилбромида первая линия имеет в чистой жидкости значительно меньшую ширину.

Смещения полос C—Cl, C—Br и C—J имеют сходный характер и величину.

В другой работе было показано, что ширина поляризованных линий у неполярных жидкостей мала. Взаимодействие диполей приводит к сильному расширению полосы C—Br и при малой деполяризации (ρ около 0,2) они имеют все-таки большую ширину — порядка 15 $см^{-1}$. Однако в гексановых растворах полосы сужаются и тогда соответствие между шириной и степенью деполяризации восстанавливается.

Ширина полосы C = O у кетонов, в частности у циклогексанона, при разбавлении гексаном тоже значительно уменьшается.

Таким образом, обычно наблюдаемая большая ширина полос C — Br и C≡O объясняется влиянием междумолекулярных сил.

Сопоставление данных табл. 1—6 показывает, что минимальные значения частот наблюдаются в большинстве случаев у чистых жидкостей. Это говорит в пользу того, что влияние одинаковых молекул отличается от влияния разных, хотя и сходных, молекул и, повидимому, является более сильным. Можно полагать, что в основе этого явления лежит взаимо-

действие колебаний одинаковых диполей. Наличие преимущественной взаимной ориентации соседних молекул должно при этом иметь большое значение.

Частоты полос C — Br и C = O в разбавленных растворах в гексане, где молекулы вещества изолированы друг от друга, значительно приближаются к частотам паров. Это было важно установить потому, что получить спектры комбинационного рассеяния паров для большинства органических соединений практически невозможно, а спектры растворов в индиферентных растворителях могли бы позволить судить о приблизительном значении невозмущенных частот молекул.

Смещение полосы при равенстве $\frac{\partial\mu}{\partial Q}$ и $\frac{\partial^2\mu}{\partial Q^2}$ нулю

В спектре 1,2-дихлорэтилена (транс) полоса 847 относится к полносимметричному колебанию, в котором принимают участие два атома хлора. Свойства симметрии этого колебания обусловливают равенство нулю производных электрического момента по ядерной нормальной координате.

В табл. 7 приведены значения частот этой полосы у чистого дихлорэтилена и у растворов.

Таблица 7

Растворитель	Частота дихлорэтилена
Гексан	849,2
Метанол	846,3
Ацетон	845,0
Чистый дихлорэтилен	847,0

Таблица 8

Растворитель	Частота CS,
Бензол	656,8
Гексан	656,7
Ацетон	656,5
Чистый сероуглерод	656,2

Самый факт смещения полосы наглядно показывает явную недостаточность привлечения одних только производных по нормальным координатам $\frac{\partial\mu}{\partial Q}$ и $\frac{\partial^2\mu}{\partial Q^2}$ для объяснения влияния междумолекулярного взаимодействия на спектры комбинационного рассеяния (см. выше) и целесообразность рассмотрения производных по естественным координатам.

С другой стороны, уменьшение величины смещения в растворах здесь, по сравнению со смещением частоты одиночной связи C — Cl, свидетельствует о том, что смещение частот полярных связей нельзя сводить только к деформации молекулы.

Это становится более ясным из результатов определения смещения полосы симметричного валентного колебания сероуглерода, для которого производные дипольного момента по нормальной координате также равны нулю (см. табл. 8).

Отдельной связи C=S здесь можно приписать значительный дипольный момент, по порядку величины близкий к моменту группы C=O; несмотря на это, смещение полосы настолько мало, что почти не поддается наблюдению. Это служит указанием, с одной стороны, на отсутствие заметной деформации молекулы CS_2 в поле соседних полярных молекул; с другой стороны, на ошибочность выводов Бухгейма, считавшего, что смещение линий определяется производной $\frac{\partial^2\alpha}{\partial Q^2}$ (в нашем случае производные поляризуемости должны быть не меньше, чем у молекулы с одиночной полярной связью.)

Концентрационная и температурная зависимость

До сих пор мы рассматривали спектры растворов, имевших несколько различные концентрации, пренебрегая этими различиями. Это пренебрежение было основано на том, что во всех случаях концентрации вещества в растворе были малы. В то же время исследование концентрационной зависимости величины смещения линий здесь показало, что последняя (в грубом приближении) пропорциональна концентрации растворителя.

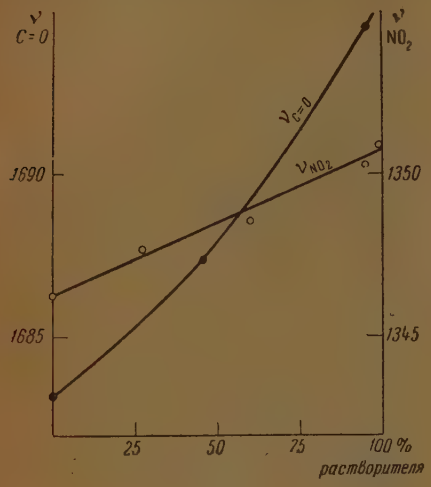


Рис. 1

На рис. 1 графически изображены результаты измерения частоты нитрогруппы нитробензола, растворенного в метаноле и частоты карбонильной группы ацетофенона в гексане; на оси абсцисс отложено процентное содержание растворителя. Эти кривые говорят в пользу того, что здесь не образуется достаточно стойких продуктов ассоциации.

Интересно, что при смещении полосы C=O ацетофенона по мере увеличения концентрации в гексановых растворах ее ширина возрастает меньше, чем можно было ожидать, судя по большой величине интервала смещения (12 см$^{-1}$). Можно было предполагать, что при средних и больших концентрациях полоса должна содержать набор частот, включающий частоты чистой жидкости и разбавленного раствора. При наложении спектра чистого кетона на спектр слабого раствора действительно можно видеть весьма большую общую ширину и даже два раздельных максимума; однако такой большой ширины и раздельных максимумов ни при каких промежуточных концентрациях растворов на опыте не наблюдается.

Эти данные указывают на то, что упрощенное деление молекул на два сорта (ассоциированные и неассоциированные) недостаточно для описания опытных данных.

В заключение остановимся на исследовании температурной зависимости положения полос полярных групп. В табл. 9 приведены результаты измерений частот полосы C=O кетонов, а также полосы нитрогруппы нитробензола при повышенных температурах (точность измерения при этом составляла около ±1 см$^{-1}$). Полученные здесь цифры указывают на

Таблица 9

Соединение	Температура °C			Частоты разбавленного раствора в гексане при 30°
	30	170	250	
Ацетофенон	1 683,2	1 685	—	1 695
α-нафтилкетон	1 675,0	1 679	1 682	1 691
Нитробензол	1 346,3	1 346	—	1 348,3

незначительность температурного коэффициента смещения и подтверждают допустимость сделанных в этой работе сравнений спектров, полученных при различиях в температурах до 20° (данные во всех приведенных таблицах относились к температуре 30±10° С).

Малость температурного коэффициента смещения у нитробензола вполне соответствует малому снижению частоты у чистой жидкости. Смещение полосы нафтилкетона при нагревании более значительно и вполне поддается наблюдению; величина снижения частоты чистого кетона относительно разбавленного гексанового раствора (где молекулы кетона изолированы друг от друга), грубо говоря, обратно пропорциональна абсолютной температуре.

Самый факт повышения частот при увеличении температуры следует отнести к увеличению расстояния между молекулами в жидкости и к уменьшению упорядоченности взаимной ориентации молекул.

В заключение автор благодарит Я. К. Сыркина за полезные советы.

Выводы.

1. Показана неудовлетворительность трактовок влияния междумолекулярного взаимодействия на колебательные частоты, данных Бухгеймом и другими авторами, рассматривавшими индукционное взаимодействие.

Действительное смещение полос обусловлено несколькими причинами, среди которых должны иметь большое значение электрическая ангармоничность колебаний $\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial Q^2}\right)$ при наличии преимущественных ориентаций диполей, деформация полярных молекул в поле соседних полярных молекул и взаимодействие колебаний одинаковых диполей.

Показано, что у полярных жидкостей может наблюдаться несоответствие между частотами полос в спектрах рассеяния и в спектрах поглощения.

2. Произведены точные измерения характерных частот кетонов, нитрилов, бромидов в разных растворителях. Установлены общие закономерности смещения полос в растворах.

Установлено, что спектры неполярных соединений мало изменяются при растворении вещества в полярных растворителях, в то время как в спектрах полярных соединений наблюдаются существенные смещения полос, относящихся к полярным связям, и гораздо меньшее смещение остальных линий.

3. Показано, что частоты валентных колебаний неразветвленных полярных групп имеют в растворах в предельных углеводородах максимальное значение, приближаясь к значениям частот паров. У чистых жидкостей эти частоты существенно снижены.

4. Между снижением частоты полярной группы и диэлектрической постоянной растворителя не наблюдается прямого соответствия; предложенные формулы, связывающие эти величины, на примерах исследованных нами растворов не оправдываются.

5. При растворении в полярных растворителях соединений, у которых карбонильная группа участвует во внутримолекулярной водородной связи, также наблюдается характерное смещение полосы C=O; однако при растворении их в кислотах не наблюдается тех особенностей, которые имеют место у соединений со свободной карбонильной группой; это показывает, что внутримолекулярная водородная связь при этом не нарушается.

6. Различие между частотами полярной группы чистого жидкого соединения и его гексанового раствора уменьшается по мере удлинения углеводородной цепочки соединения (в связи с уменьшением вероятности сближения полярных групп в чистой жидкости).

7. Полученный материал показывает, что для получения сравнимых данных по спектрам полярных соединений необходимо пользоваться одинаковыми растворителями и притом наиболее индиферентными.

8. Измерения частоты колебания, для которого производные дипольного момента равны нулю, на примере сероуглерода показали, что она почти неизменна у разных растворов. Это указывает на отсутствие заметной деформации молекулы CS_2 в поле соседних полярных молекул и подтверждает ошибочность теории Бухгейма.

9. Показано на опыте, что большая ширина полос C — Br, C — J, C=O обусловлена главным образом междумолекулярным взаимодействием.

10. На примерах нитробензола и ацетофенона показана приблизительная пропорциональность между смещением полос и концентрацией растворителя, указывающая на отсутствие достаточно стойких комплексов.

11. Сделаны измерения частот карбонильной группы и нитрогруппы при температурах до 170—250°. Показано, что частота C=O заметно повышается при нагревании вещества, приближаясь к частоте изолированных молекул. Это связано с увеличением расстояния между молекулами жидкости и уменьшением взаимной ориентации диполей.

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова Москва

Поступила 25.X.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Buchheim, Phys. Z., **36**, 694, 1935.
2. West, Edwards, J. Chem. Phys., **5**, 14, 1937.
3. Bauer, Magat, Physica, **5**, 718, 1938.
4. Соколов, ДАН, **58**, 611 1947.
5. Степанов, Журн. физ. хим., **20**, 907, 1946.
6. Волькенштейн, Усп. физ. наук, **18**, 153 1937.
7. Koteswaram, Proc. Indian Ac. Sc., **A 15**, 154, 1942; Indian J. Phys., **14** (5), 333, 1942.
8. Dadieu, Kohlrausch, Phys. Z., **31**, 514, 1930.
9. Gordy, J. Am. Chem. Soc., **60**, 605, 1938.
10. Price, J. Chem. Phys., **9**, 725, 1941.
11. Hartwell и др., Soc., 1436, 1948.
12. Edsall, J. Chem. Phys., **4**, 1, 1936.

О ДИПОЛЬНОМ МОМЕНТЕ БРОМИСТОГО ИОДА

И. А. Шека

Строение и свойства бромистого иода неоднократно обсуждались в литературе. Особенно подробно исследованы электрохимические свойства JBr и его комплексные соединения Я. А. Фиалковым с сотрудниками [1]. При исследовании дипольных моментов комплексных соединений бромистого алюминия мы столкнулись с отсутствием достоверных данных о дипольном моменте бромистого иода. В значительной степени это объясняется тем, что бромистый иод очень реакционно-способное соединение и для него трудно подобрать соответствующий бездипольный растворитель. Применяемые обычно для этой цели бензол, четыреххлористый углерод, диоксан непригодны, так как в первом не исключена возможность частичного бромирования, во втором бромистый иод распадается на иод и бром (при 25° С степень диссоциации достигает 9,5%), а с диоксаном бромистый иод образует молекулярное соединение. Определение дипольного момента JBr, в парообразном состоянии также невозможно, потому что степень диссоциации газообразного монобромида иода на $J_2 + Br_2$ уже при 25° С равна 8,9% [2].

В обзорной статье о дипольных моментах неорганических соединений Якшин [3] приводит для дипольного момента значение 1,0 *D*, однако автор не указывает, каким путем эта величина установлена.

Мы определили дипольный момент JBr в броме. В этом растворителе исключена диссоциация бромистого иода на составные части, так как вследствие избытка брома реакция $2\ JBr \rightleftarrows J_2Br_2$ полностью смещена в сторону образования бромистого иода. Кроме того, этот метод имеет еще и то преимущество, что устраняется необходимость применения бромистого иода в виде индивидуально чистого препарата, получение которого весьма затруднительно. Однако при выборе такого растворителя необходимо рассмотреть вопрос о возможности образования в бромном растворе бромистого иода еще соединения JBr_3, аналогично тому, как это имеет место при образовании JCl_3 в избытке хлора.

Соединение JBr_3 [4] упоминают Балярд и Лович. Однако Борнеман более поздними исследованиями не подтвердил соединения JBr_3. Он установил, что предполагаемое соединение JBr_3 представляет смесь бромистого иода и брома. Гмелин считает, что косвенным доказательством против существования JBr_3 является отсутствие полигалогенидов, содержащих группу JBr_3. Так как другие доказательства существования JBr_3 не известны, мы считали основным соединением, образующимся в бромном растворе иода, бромистый иод и на это соединение производили расчет при вычислении дипольного момента из диэлектрических постоянных JBr в броме.

Экспериментальная часть

Применявшиеся для работы бром и иод тщательно очищались. Иод дважды сублимировался и затем продолжительное время выдерживался в эксикаторе над твердым NaOH. Бром очищался от возможных примесей хлора и железа, сушился и дважды перегонялся.

Измерительный жидкостный конденсатор содержал платиновые цилиндрические электроды. Диэлектрические постоянные определялись по методу биений на волне 301,3 м. Измерения проводились при 25° С.

Для измерения диэлектрических постоянных растворов бромистого иода в бром мы вносили небольшую навеску иода в жидкостный конденсатор, предварительн наполненный бромом (навеска брома около 100 г). При таком методе работы удаетс получить раствор бромистого иода в броме наиболее точного состава. Вычислени поляризации производились из расчета, что из всего иода, прибавленного к брому образуется эквивалентное количество JBr.

В табл. 1 приведены результаты измерений диэлектрических постоян ных и удельных весов растворов бромистого иода в броме, а также вычи сленная из них общая молярная поляризация. Как видно из приведенны данных, общая поляризация P_2 не зависит от концентрации раствора и равна в среднем 56,7 см³.

Электронная поляризация JBr не могла быть определена из данны рефракции, так как бромистый иод имеет темнокоричневую окраску которую он сообщает и растворам; в парах же JBr разлагается. В данном случае учесть электронную поляризацию можно лишь приближенно либо используя значения молекулярной рефракции газообразных иода и брома, либо из молекуляр ной поляризации брома и иода, данные о которых име ются в литературе.

Таблица 1

	c_2	d	ε	P_2
1	0,0	3,1135	3,082	—
2	0,00183	3,1160	3,103	56,7
3	0,00419	3,1192	3,130	56,7
4	0,00659	3,1224	3,159	57,2
5	0,00965	3,1265	3,195	57,1
6	0,01215	3,1299	3,222	56,5
7	0,01588	3,1350	3,267	56,7
8	0,01853	3,1376	3,295	57,1
9	0,02431	3,1464	3,366	56,4
10	0,03603	3,1623	3,509	56,4
11	0,05318	3,1855	3,724	56,3

Так как связь в молекул JBr преимущественно гомео полярна, то электронная и атомная поляризация могут быть вычислены из поляриза ции брома и иода. Поляри зация иода, определенная Кафтановым, Васильевым и Сыркиным в бензоле [5], рав на 16,3 см³; поляризация уд военных молекул брома в па рах [6] равна 17,74 см³ Электронная и атомная по ляризация, вычисленные из этих данных, равны 25,2 см³. Близкой к по лученной величине оказывается поляризация, вычисленная из атом ной рефракции иода и брома — 24,9 см³. При оценке P_{E+A} необходим иметь в виду, что обе приведенные величины являются преуменьшенными так как и при этом не учитываются ионные структуры, в небольшой степен имеющиеся в бромистом иоде. Электронная поляризация для ионного состояния приближенно может быть вычислена из атомной рефракци иода и рефракции иона брома. По данным, приведенным в табл. 2, он равна 28,7 см³.

Таким образом, действительная величина P_{E+A} для бромистого иод должна лежать в пределах между от 25,2 и 28,7 см³ и ближе к перво величине. Мы приняли для JBr величину $P_{E+A} = 26{,}0$ см³. На долю ори ентационной поляризации приходится 30,7 см³. Дипольный момент бро мистого иода в броме, вычисленный по формуле Дебая, равен 1,21 D

Для ближайшего к бромистому иоду соединения хлористого иод дипольный момент определен как в газообразном состоянии, так и в рас творах. Малон и Фергюсон [7] нашли, что общая поляризация JCl в че тыреххлористом углероде при 25° равна 60 см³, что соответствует диполь ному моменту 1,32 D. По более поздним исследованиям Файрбразера [8] дипольный момент JCl в четыреххлористом углероде равен 1,49 D, а в ци клогексане — 1,47 D. Сравнение приведенных данных показывает, чт дипольный момент бромистого иода меньше момента JCl, что находитс в согласии с уменьшением электроотрицательных свойств брома по срав нению с хлором.

В связи с тем, что определение дипольного момента JBr в газообраз ном состоянии затруднительно, мы попытались учесть влияние раствори

Таблица 2

Соединение	Атомная рефракция [6]	Ионная рефракция
Бром	8,72	12,6
Иод	16,15	—

теля на дипольный момент сравнением экспериментально определенного момента для JBr с вычисленным.

Дипольный момент JBr, вычисленный из величин электросродства [9] или электроотрицательности брома и иода и радиусов ионов $Br^- = 1{,}95$ Å и $J^+ = 1{,}30$ Å [8], равен 0,8 D, т. е. на 0,4 D меньше опытного. Это увеличение дипольного момента в растворителе, в котором нет резко выраженного комплексообразования, можно объяснить возрастанием веса ионной связи в бромистом иоде под влиянием поляризующего действия растворителя, подобно тому как это наблюдалось для JCl [8].

Для выяснения влияния растворителя на увеличение дипольного момента и, следовательно, на возрастание ионной связи в JBr рассмотрим потенциальные кривые для ионного и ковалентного состояний. На приведенном рисунке потенциальная кривая *1* для гомеополярных молекул JBr вычислялась по уравнению Морзе

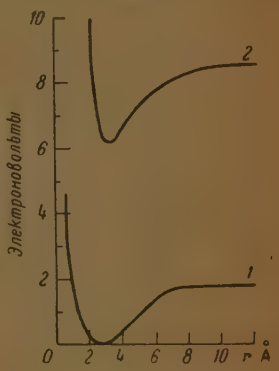


Рис. 1

$$E = D\left[2e^{-a(r-r_e)} - e^{-2a(r-r_e)}\right]$$

с применением следующих данных [10]: $D = 1{,}808$ eV, $r_e = 2{,}47$ Å; $w_e = 268{,}4$ см$^{-1}$; $w_e \cdot x_e = 0{,}78$ см$^{-1}$. Потенциальная кривая *2* несольватированных ионов для газообразного состояния, вычислялась из уравнения

$$E = -\frac{e^2}{r} + \frac{B}{r^9}.$$

Значение коэффициента B получено приравниванием первой производной нулю и полагая r равным равновесному состоянию в самом низком положении кривой ($r_0 = 3{,}25$ Å). Так как потенциал ионизации $J \rightarrow J^- + e$ равен 10,44 eV, а сродство брома к электрону 3,78 eV, то ассимптота потенциальной кривой ионного состояния должна быть на 6,66 eV (расстояние, равное разности этих двух величин) выше ассимптоты гомеополярных молекул. В связи с тем, что образование молекул с ионной связью требует затраты дополнительной энергии, а потенциальные кривые ионного и ковалентного состояний не сближаются и не пересекаются, следует сделать вывод, что вес ионной связи в газообразном состоянии незначителен и основная структура бромистого иода —атомная.

При переходе бромистого иода в раствор происходит изменение потенциальной энергии ионной связи. Изменения в потенциальной энергии, когда ион радиуса r и заряда e переходит в гомогенную жидкость с диэлектрической постоянной ε, могут быть вычислены по уравнению Борна — $-\Delta E = \frac{e^2}{2r}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)$. Вычисленная энергия сольватации по Борну для бромистого иода в броме показывает, что потенциальная кривая JBr

с ионной связью должна лежать на 5,62 *eV* ниже, чем для JBr в газообразном состоянии. Истинная энергия сольватации ионов должна быть несколько меньше вычисленной по Борну, так как необходимо учитывать уменьшение диэлектрической постоянной вблизи иона и увеличение радиуса того пространства, которое занимает ион в жидкости [11]. По Ван-Аркелю [12] вместо радиуса иона в уравнении Борна лучше принимать расстояние от средины иона до средины молекулы, сольватирующей ион. Энергия сольватации ионов брома и иода с учетом последней поправки равна 4,08 *eV*.

Из приведенного расчета видно, что значение потенциальной энергии ионных пар $J^+ Br^-$ в жидкости будет приближаться к величинам потенциальной энергии гомеополярных молекул; это значит, что энергии сольватации достаточно, чтобы вес ионных структур в молекуле бромистого иода возрос даже при растворении JBr в жидкости с малой диэлектрической постоянной. Вследствие этого и дипольный момент несколько возрастает. Можно ожидать, что в растворителях с большой диэлектрической постоянной потенциальная кривая сольватированных ионов окажется ниже, чем потенциальная кривая гомеополярных молекул, и будет наблюдаться электролитическая диссоциация JBr. Этот вывод подтверждается исследованиями Фиалкова [13], Фиалкова и Шор [14], Плотникова и Рокотяна [15], согласно которым электропроводность бромистого иода меньше всего в броме ($\varepsilon = 3{,}1$), выше в чистом бромистом иоде ($\varepsilon \approx 6{,}7$) и еще выше в нитробензоле ($\varepsilon = 34{,}09$).

Таким образом, характер связи в бромистом иоде изменяется в зависимости от среды. В газообразном состоянии и в растворителях с малой диэлектрической постоянной при отсутствии комплексообразования — связь преимущественно ковалентная. С ростом диэлектрической постоянной растворителя возрастает вес ионных структур в JBr и становится заметной его ионизация.

Выводы

1. Дипольный момент бромистого иода, определенный в броме, равен 1,21 *D*.

2. Показано, что связь в бромистом иоде преимущественно ковалентная и изменяется в зависимости от среды.

Академия Наук УССР
Институт общей и неорганической химии
г. Киев

Поступила
20.XI.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. А. Фиалков, Успехи химии, **15**, 485, 1946.
2. J. Morris a. M. Jost, Journ. Am. Chem. Soc., **53**, 2625, 1931.
3. М. М. Якшин, Известия сектора платины АН СССР, вып. 22, 237, 1948.
4. Gmelins Handbuch d. anorg. Chemie, Nr. 8, 2, 631, 1933.
5. С. В. Кафтанов, В. В. Васильев и Я. К. Сыркин, Acta physicochimica, **7**, 75, 1937.
6. K. F. Luft, Z. f. Physik, **84**, 767, 1933.
7. M. G. Malone a. A. Ferguson, Journ. Chem. Phys., **2**, 99 1934.
8. F. Fairbrother, Journ. Chem. Soc. (London), 847, 1936.
9. Б. В. Некрасов, ЖОХ, **16**, 1797, 1946.
10. Р. Кронинг, Оптические основы теории валентности, стр. 111, ОНТИ, 1937
11. К. П. Мищенко, Сборник работ ГИПХ, вып. 37, 105, 1946.
12. Ван-Аркель и де-Бур, Химическая связь с электростатической точки зрения, стр. 174, ОНТИ, 1935.
13. Я. А. Фиалков, Зап. Інст. хім., **6**, 223, 1940.
14. Я. А. Фиалков и С. И. Шор, ЖОХ, **19**, 1949.
15. В. А. Плотников, В. Е. Рокотян, ЖРФ-ХО, **45**, 193, 1913.

О МЕХАНИЗМЕ ПЛАВЛЕНИЯ КРЕМНЕЗЕМА И О ГЕНЕЗИСЕ СИЛИКАТНОГО СТЕКЛА

Н. А. Шишаков

Из современных теорий строения силикатных стекол, повидимому, ни одну нельзя считать вполне удовлетворительной.

Теперь неудобно называть стекло переохлажденной жидкостью или аморфным веществом, так как известные признаки упорядоченности в его атомно-молекулярном строении, несомненно, имеются, и так как употребление слова «аморфный» в сущности означает отсутствие представления об этой упорядоченности. Не в лучшем положении в этом отношении находится и коллоидная теория.

Гораздо более значительный успех выпал на долю теории Захариасена — Варрена, которая рассматривает стекло как непрерывную пространственную решетку, лишенную, однако, симметрии и периодичности. Гармонический анализ рассеяния рентгеновских лучей стеклом, действительно, показывает наличие правильного радиального распределения плотности атомов вокруг данного атома, но он не дает ответа на вопрос, является ли при этом вещество кристаллическим или нет?

Основанная на большом экспериментальном материале кристаллитная теория утвердительно отвечает на вопрос о наличии, кроме радиального, также и правильного азимутального распределения атомов, но она пользуется также и гипотезами, которые при ближайшем рассмотрении оказываются несостоятельными. Например, теория считает, что кристаллиты содержат на своей поверхности искаженную решетку и что через нее соединяются все кристаллиты «в одну непрерывную, но имеющую многократно повторяющийся структурный элемент сетку» [1].

Общий недостаток всех этих теорий — несколько односторонний взгляд на стекло, как на идеальное тело. Теория Гриффтса — Смекаля, наоборот, рассматривает стекло как реальное тело, но при этом обходит вопрос об атомно-молекулярном строении стекла и, кроме того, оставляет невыясненным вопрос о толщине субмикроскопических трещин и не объясняет таких важных свойств стекол, как сорбционная способность, электропроводность и др.

На основании собственных опытов мне также пришлось стать на кристаллитную точку зрения, но уже несколько иного характера [2]. В основе этой точки зрения вместо упомянутой идеи искаженной поверхности кристаллитов лежит представление о том, что важнейшей составной частью агрегатов в стеклах являются двухмерные кристаллы, которые отличаются высокой прочностью и которые, казалось, должны существовать уже в самом расплаве. Кроме того, было признано, что стекло имеет зернистое строение [3]. Конечно, и эти воззрения имеют недостатки, главным образом,—неясность связи между кристаллитным строением и зернистостью, а также необходимость пользоваться непроверенной гипотезой о двухмерных кристаллах в расплаве.

Ради устранения этих недостатков мне пришлось впоследствии производить дальнейшие опыты как электронографические, так и рентгенографические, с применением тонкого луча и тонких слоев порошков стекол и, кроме того, новые опыты с пептизацией стекол водой. Результат этих опытов может быть кратко изложен следующим образом. Полученные

прежде данные о наличии в стеклах гексагональной решетки с параметром $a = 5{,}04$ Å, не показывающей 00l- и hkl-отражений, определенно подтвердились. Кроме этого, во многих случаях работы с чистым кварцевым стеклом удалось наблюдать достаточно отчетливые отражения от решеток низкотемпературных кристобалита, тридимита и кварца.

Так или иначе, но описание этих опытов нецелесообразно—отчасти из-за больших затруднений с репродукцией, вообще говоря, очень слабых картин, но главным образом из-за выяснившейся возможности подойти к разрешению этого вопроса более простым путем, именно путем выяснения структуры расплава и рассмотрения генезиса затвердевающего стекла. Сведения о структуре расплава, как оказывается, также можно получить из генетических соображений, исходя из рассмотрения известных превращений кварца при нагревании его до 1500° С и делая экстраполяцию на несколько более высокие температуры.

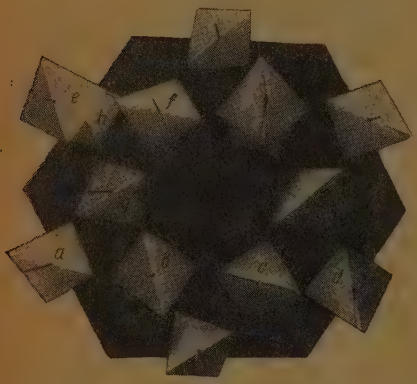


Рис. 1. Структура β-кварца. Вид сверху, вдоль оси *c*. Буквами *abcd* обозначена зигзагообразная цепь, буквами *efgh* спиральная цепь

Рис. 2. Та же структура β-кварца, но вид сбоку. Обозначения те же, что и на рис. 1

Как известно, первое превращение с внезапным увеличением объема на 0,8% претерпевает α-кварц при температуре около 570° С, переходя при этом в гексагональный β-кварц, структура которого изображена в двух проекциях на рис. 1 и 2. В соответствии с базисом решетки

$$\mathrm{Si}: \quad \frac{1}{2}00;\ \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{3};\ 0\,\frac{1}{2}\,\frac{2}{3}.$$

$$\mathrm{O}: \begin{cases} p\bar{p}\,\frac{5}{6};\ 2\bar{p}\bar{p}\,\frac{1}{6};\ p2p\,\frac{1}{2}; \\ 2pp\,\frac{1}{2};\ \bar{p}p\,\frac{5}{6};\ p2p\,\frac{1}{2}, \end{cases}$$

где $p = 0{,}21$, на рисунке изображены положения атомов кремния, которые представлены в виде тетраэдров с целью указать направления связей. Атомы кислорода следует представлять себе повсюду в тех местах, где встречаются вместе вершины двух смежных тетраэдров. Вместо того, чтобы описывать эту структуру как известное чередование ячеек бесконечной решетки или как чередование спиральных цепочек (рис. 4), параллельных оси *z*, в данном случае удобнее описать ее как известное чередо-

ание зигзагообразных цепочек, располагающихся параллельными рядами плоскостях, параллельных плоскости основания призмы. Для того чтобы собенности строения цепочек и их направления легче можно было заме-ить, правильно изображенная на рис. 1 и 2 структура несколько иска-жена и вновь представлена на рис. 3, а на рис. 5 изображена в виде про-кции на плоскость xy только верхняя половина этой искаженной модели.

Рис. 3. Бывшая структура β-кварца после выпрямления зигзагообразных цепей. Вид сбоку. Для большей ясности верхняя группа цепей слегка приподнята над нижней (ср. рис. 5)

Рис. 4. Изолированная спиральная цепь в структуре β-кварца. В искаженной структуре рис. 3 таких цепей быть не может

Правда, при описании структуры в целом и эти зигзагообразные це-очки представляют собой лишь результат чисто геометрического способа писания, так как вершины всех тетраэдров внутри кристалла эквива-ентны, но этого нельзя сказать про цепочки на самой поверхности (0001) ристалла. Очевидно, что эти последние связаны с остальной массой кри-талла через посредство только двух вершин каждого тетраэдра и непо-редственно друг с другом никак не связаны. Отсюда приходится сделать аключение, что они должны иметь несколько большую подвижность, ем любые другие зигзагообразные цепочки внутри кристалла. Кроме ого, надо учитывать, что эти цепочки имеют такое же строение, как и те рочные кремний-кислородные цепочки, которые являются фундаментом труктуры пироксенов и амфибол и отличаются от последних лишь своей игзагообразностью. Поэтому очень соблазнительным было бы также заключение о механической устойчивости отрывающихся при высокой емпературе от поверхности кристалла кварца цепочек состава SiO_2, также, конечно, и о том, что в своем свободном состоянии они полностью ыпрямляются. Такого рода представления о начальной диссоциации варца на грани (0001) подтверждаются и другими соображениями.

Во-первых, приходится считать, что благодаря низкой теплопро-одности кварца его поверхность имеет при нагревании всегда несколько олее высокую температуру, чем внутренние слои. Это способствует раз-ушению поверхности в первую очередь. Во-вторых, на меньшую устой-

чивость грани (0001) указывает и тот факт, что шар, сделанный из кварца, обнаруживает в плавиковой кислоте примерно в 100 раз более сильную растворимость плоскостей (0001), чем плоскостей обоих ромбоэдров [4].

О дальнейшей судьбе таких отрывающихся цепочек можно составить себе следующее примерное представление. Грань (0001) кристалла, конечно, нельзя представлять себе при нормальной температуре электрически заряженной. Следует считать, что обе верхние связи в каждом из чередующихся через один тетраэдре заняты какими-либо положительными ионами, например, ионами водорода, если взять случай чистых условий. При повышенных температурах, в частности при температуре превращения кварца в тридимит (870° С), эти связи можно считать свободными, что на рис. 5 и обозначено знаками минус. Далее, поскольку процесс тридими-

Рис. 5. Две смежные выпрямленные цепи типа *abcd*, выделенные из верхней части рис. 3. Вид на них сверху, вдоль прежней оси *c*. Ионы кислорода следует воображать себе только при тех вершинах тетраэдров, которые обозначены знаками минус. Знаками плюс обозначены свободные валентности кремния

тизации кварца должен быть связан с перегруппировкой атомов, а следовательно и с перераспределением связей, и поскольку к занятым первой и вторым связям в силу прочности цепочек это перераспределение относиться не должно, можно считать, что при отрыве цепочек от кристалла на нижних чередующихся через один тетраэдрах также возникают заряды. Если считать, что новая поверхность кристалла становится такою же по структуре и по распределению зарядов, как и прежняя поверхность непосредственно перед отрывом цепочек, то нижние вершины тетраэдров, где атомов кислорода уже нет, приобретают знак плюс и радикалы, имеющие состав $n \cdot SiO_2$, становятся нейтральными, так как при них оказывается по одинаковому количеству зарядов обоих знаков. Однако на этом превращение верхнего слоя не заканчивается, так как распределение зарядов не позволяет цепочкам оставаться в равновесии. Из рис. 5 видно, что при таких условиях все параллельные друг другу цепочки будут находиться под действием значительного одинаково направленного вращающего момента и что равновесие наступит только при нейтрализации боковых зарядов при повороте на угол 45°, т. е. при смыкании тетраэдров из смежных цепочек друг с другом.

Этот одновременный поворот всех цепочек будет означать не что иное, как образование единого двухмерного кристалла (рис. 6). Состав такого кристалла будет также SiO_2, строение точно такое же, как и двухмерного кристалла тридимита и кристобалита (рис. 8 и 9), а оставшиеся заряды обоих знаков распределятся поровну по обе стороны кристалла, так как с одной его стороны четвертые вершины тетраэдров будут заняты кисло-

одом; с другой стороны останутся свободные валентности кремния. Очевидно, что при понижении температуры положительные заряды на нижней стороне листка будут нейтрализованы отрицательно заряженной поверхностью кварца с образованием, если можно так сказать, «псевдоморфозы тридимита по кварцу», а отрицательные верхние заряды компенсируются снова ионами водорода или другими положительными ионами из окружающей среды.

Конечно, это представление о необратимом процессе возникновения двухмерного кристалла приходится дополнить соображениями о механической его устойчивости. Ссылки на прочность двухмерных кремний-кислородных слоев в слюдах и т. п., возможно, были бы и неуместны, так как здесь речь идет об очень высоких температурах. Более подходящим

Рис. 6. Те же две цепи, что и на рис. 5, но обе одинаково повернутые на угол 45° против часовой стрелки. Вершины тетраэдров, обращенные вверх, заняты ионами кислорода, на нижних этих ионов нет и поэтому они имеют положительные заряды. Вид вдоль прежней оси *c* кварца

было бы мнение, что при указанной ассоциации цепочек в двухмерный кристалл этот последний будет представлять собой в сущности структуру из трех групп пересекающихся под углами в 120° цепочек (см. рис. 6), благодаря чему его механическая и термическая устойчивость и должны быть значительно выше, чем отдельных цепочек.

Настаивать на высокой термической устойчивости двухмерного кристалла приходится еще и по другим соображениям. Тридимит, известный своей способностью к образованию из таких двумерных кристаллов, существует и при более высоких температурах. Более того, при 1470°, когда происходит превращение тридимита в кристобалит, опять-таки эти двухмерные кристаллы должны быть целыми, так как именно из них построена структура кристобалита [5]. Следовательно, представление об их существовании при температуре около 1500° С можно считать оправданным. Кроме того, надо учитывать, что до сих пор, повидимому, не было предложено никаких других воззрений на вопросы диссоциации кремнезема, так что противоречий с нашей точкой зрения нет. (Высказывавшиеся утверждения [4], что диссоциация кремнезема может происходить только при еще более высоких температурах и притом предположительно не на молекулы SiO_2, а скорее сразу на отдельные ионы кремния и кислорода, не имеет сюда отношения.)

Само собой разумеется, что вслед за образованием первого двухмерного кристалла должно происходить образование второго и т. д. Примерной иллюстрацией такого процесса может служить «структура» на рис. 7, которая получена из структуры на рис. 1 путем выпрямления и простого поворота на угол в 45° цепочек в обоих слоях. Нетрудно заметить, что

путем небольшого скольжения оба двухмерных кристалла можно было бы совместить в правильную структуру (ср. рис. 8). Очевидно также, что в результате присоединения третьего слоя, поскольку сам β-кварц имеет гексагональную структуру, должен возникнуть кристалл гексагонального же тридимита в одну ячейку толщиной. Для объяснения образования кристобалита из тех же двухмерных кристаллов приходится допустить,

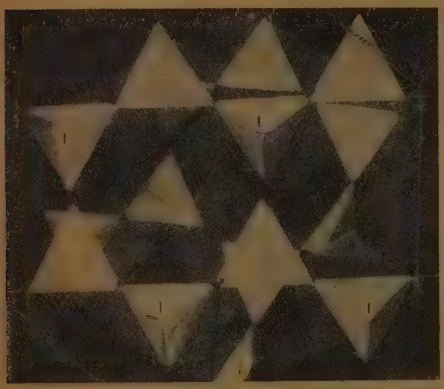


Рис. 7. Верхняя и нижняя группы выпрямленных цепей рис. 3 после одинакового поворота всех их на угол 45°. При небольшом скольжении одного слоя относительно другого встречные заряды нейтрализуются, причем ион кислорода становится общим для четвертых вершин тетраэдров из двух смежных слоев

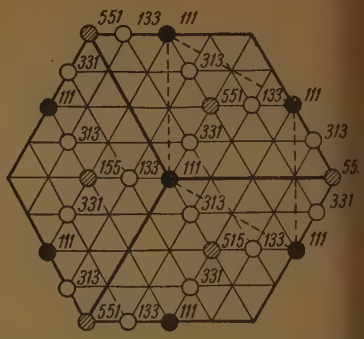


Рис. 8. Проекция кубической структуры β-кристобалита на плоскость (111). Приведенные здесь целые числа означают восьмые доли ребер ячейки и представляют собой координаты ионов кислорода. Ионы кремния находятся над и под черными и серыми кружками. Пунктиром обозначена проекция гексагональной структуры β-тридимита на плоскость (0001)

что при 1500° С их подвижность настолько значительна, что может происходить скольжение с перестройкой гексагональной упаковки в кубическую.

Так или иначе, но казавшуюся ранее очень соблазнительной, но тогда еще не подтвержденную гипотезу о существовании двухмерных кристаллов даже в расплаве можно считать теперь в известной мере обоснованной, ибо разница между температурой плавления кремнезема (1700° С) и температурой образования кристобалита (1500° С) не настолько велика, чтобы можно было отрицать законность такой экстраполяции. Дальнейшее

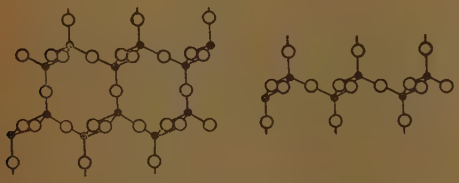


Рис. 9. Слева двухмерный кристалл кристобалита-тридимита. Это та же структура, что и на рис. 6, но вид сбоку. Справа представлен вид сбоку двухслойной такой же структуры (ср. рис. 7)

допущение, что эти кристаллы могут существовать также и в расплаве сложных силикатных стекол, не может внести затруднений. Имеющиеся в расплаве окиси металлов приходится представлять себе в диссоциированном состоянии. Можно также считать, что ни металлические, ни кислородные ионы не будут оказывать никакого влияния на структуру и устойчивость свободных двухмерных кристаллов.

Если обратиться к вопросу о высокой вязкости расплавов, которую

приходится объяснять наличием крупных агрегатов, то на основании вышеизложенного придется признать, что трехмерные агрегаты, например те, которые имелись в виду Хэггом [6], в расплаве существовать не должны. Однако столь же маловероятным было бы и существование отдельных цепей, по крайней мере в значительных количествах, ибо они уже в момент своего отрывания от кристалла кварца сразу же должны ассоциироваться в двухмерные кристаллы. Остается единственный выход: считать, что расплав, по крайней мере в большей своей части, состоит из двухмерных кристаллов, тем более что представление об их существовании при высоких температурах хорошо объясняет известные факты и в особенности характер некоторых электронограмм [2].

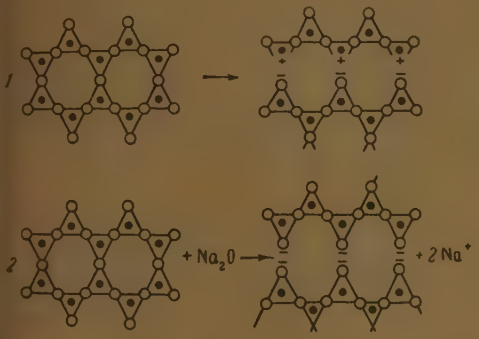


Рис. 10. Схема диссоциации агрегатов в стеклах при нагревании. Вид на «двухмерные» слои сбоку, как на рис. 9. Верхний рисунок — диссоциация кристобалита и тридимита. Нижний — диссоциация в присутствии щелочи и т. д.

Высказанные здесь соображения о структуре расплавов, повидимому, нетрудно перенести на случай затвердевшего стекла. В самом деле, если переход от расплава к кристобалиту представляет собой связывание и нейтрализацию свободных двухмерных кристаллов, то такого же рода связывание с нейтрализацией должно происходить и при переходе от расплава к стеклу. Конечно, в первом случае это связывание идет правильным образом, так что четвертый слой является точным повторением первого, вследствие чего и возникает кубическая структура. Но кварцевое стекло отличается от кристобалита в структурном отношении лишь отсутствием его крупных кристаллов и некоторым разнообразием структур и поэтому вполне естественна мысль, что упаковка двухмерных кристаллов в нем не обладает такою же правильностью, как в кристобалите. В случае сложных стекол отступления от правильной упаковки должны быть еще сильнее.

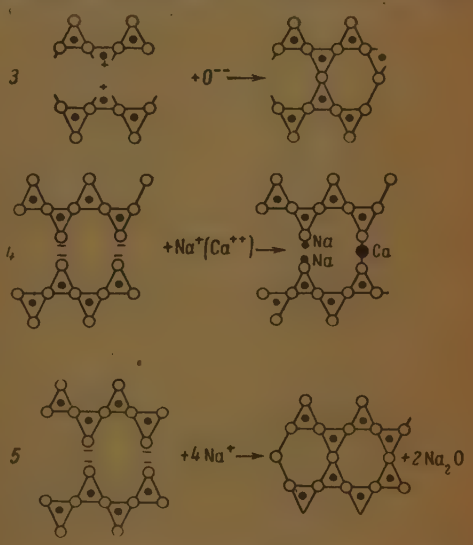


Рис. 11. Схемы образования агрегатов в стеклах при охлаждении. Случай *3*—чистый кремнезем. Случаи *4* и *5* относятся к многокомпонентным стеклам

Процесс ассоциации двухмерных кристаллов в сложные комплексы схематически может быть представлен при помощи рис. 10—11, на которых сде-

ланы пояснения о возникновении заряженных поверхностей как в случае чистого кремнезема, так и в случае сложной шихты, о нейтрализации зарядов теми или иными свободными ионами при охлаждении расплава и о характере возникающих агрегатов и молекул. Очевидно, что стекло следует представлять себе как сложную систему, состоящую из самых разнообразных агрегатов, среди которых, должны попадаться зародыши известных структур. Понятным становится, таким образом, почему исследование тонким лучом различных участков одного и того же стекла обнаруживает, вообще говоря, неодинаковые структуры. Понятно также, что местами должны обнаруживаться и такие участки, где условия для ассоциации двухмерных кристаллов оказались неблагоприятными, например, в случае занятости четвертых валентностей теми или иными ионами или в силу неподходящей ориентации. Понятно, наконец, и то, что при любом экспериментально достижимом сечении луча последний будет охватывать все же весьма большое число разнородных участков. Поэтому флюктуации структуры при современной технике исследования не могут быть ясно выражены и поэтому же любая электронограмма должна быть весьма сложной и иметь большой фон. При рентгенографировании же широким лучом появление тонких линий должно быть еще менее вероятным.

Остается ответить на вопрос о происхождении зернистого строения. В этом отношении решающую роль приходится приписывать наличию в любых стеклах огромных количеств газов, так как ни температурные превращения одних модификаций в другие, ни возникновение натяжения в стеклах при охлаждении, повидимому, заметной роли играть не могут. Хорошо известно, что возникающие из шихты газы в значительной своей части не могут быть выделены при варке стекла и остаются в нем и после затвердевания. Для выяснения судьбы газовых молекул, повидимому, не было бы оснований считать, что они остаются повсюду распределенными между двухмерными кристаллами в затвердевшем стекле, как и в расплаве. Более правильной кажется мысль, что при образовании сложных трехмерных комплексов молекулы газов вытесняются из зазоров между сближающимися двухмерными кристаллами, остаются затем вблизи них и при известной степени агрегации заканчивают образование газовой оболочки вокруг каждого агрегата, которая и начинает служить помехой для дальнейшей агрегации при охлаждении. Это и значит, что стекло приобретает зернистое строение, что и подтверждается разнообразными опытами.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Лаборатория структуры
поверхностных слоев

Поступила
19.XI.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Порай-Кошиц, ДАН, **36**, № 9, 285, 1942.
2. Н. А. Шишаков, ЖТФ, **7**, 1630, 1937; ДАН, **23**, 787, 1939.
3. Н. А. Шишаков, ЖТФ, **8**, 1347, 1938.
4. R. Sosman, Properties of Silica, 307 etc., 1928.
5. Niuwenkamp, Z. Krist., **90**, 377, 1935
6. G. Hägg, J. Chem. Phys., **3**, 42, 1935.

КИНЕТИКА ДЕСОРБЦИИ АКТИВИРОВАННО-АДСОРБИРОВАННОГО ВОДОРОДА

Н. П. Кейер и С. З. Рогинский

Из большого комплекса адсорбционных и кинетических вопросов, получивших за последнее время развернутую статистическую трактовку, кинетика десорбции наименее изучена.

При анализе этого вопроса статистическая теория принимает в качестве основной ведущей величины энергию активации процесса десорбции. Каждый активный центр неоднородной поверхности характеризуется определенной величиной энергии активации $E_{дес}$ и для каждой i-й группы центров с данным $E_{дес\,i}$ предполагается мономолекулярное течение процесса, типичное для однородной поверхности при отсутствии взаимодействия*. Для поверхности в целом приходится вводить функцию распределения по $E_{дес}$ — $\rho(E_{дес})$, пользуясь которой удается построить систематическую теорию десорбции, во многих отношениях сходную с теорией адсорбции на неоднородных поверхностях [1]. Отличия сводятся к условиям появления определенных кинетических типов. В ряде случаев эти условия противоположны условиям, необходимым для появления тех же типов при адсорбции. Так, например, в кинетике адсорбции подвижность контролирующей полосы с вытекающими из этой подвижности логарифмическими, параболическими и т. п. кинетическими изотермами появляется при антибатности $E_{адс}$ и $Q_{адс}$ [2]. В кинетике десорбции для появления аналогичных кинетических уравнений $E_{дес}$ и $Q_{адс}$ должны изменяться симбатно, а антибатность при латеральной подвижности приводит к постоянству скорости десорбции.

Принципиально новá также возможность появления на распределении «реликтовых зон», вносящих существенное изменение в кинетику повторной адсорбции. В то же время теория указывает на существенное значение для кинетики десорбции характера и закона связи между энергиями $E_{дес}$, $Q_{адс}$ и $E_{адс}$ и на возможность путем сопоставления результатов независимых исследований кинетики адсорбции и десорбции на одних и тех же системах получить полезные данные о характере функциональной связи указанных трех энергий. Продолжая принятую линию детальной проверки выводов статистической теории, мы решили изучить подробно кинетику десорбции для нескольких систем. В качестве первого объекта был выбран водород на активном сахарном угле.

Для решения поставленной задачи эта система имеет следующие положительные особенности:

а) Активированная адсорбция водорода на угле подробно изучалась нами с учетом требований статистической теории.

б) Это изучение [3] показало, что поверхность сахарного угля по энергии активации водорода широко неоднородна и к ней хорошо применимы основные выводы этой теории [2]. В ряде работ удалось показать, что

---

* Диссоциация и ассоциация молекул изменяют отправные уравнения для десорбции с однородной поверхности.

функция распределения активных мест по энергии активации адсорбции водорода экспоненциальна [3—4]:

$$\rho(E) = He^{\alpha E}, \tag{1}$$

где α и H — константы, характеризующие функцию распределения.

в) Адсорбция водорода на угле обратима; влияние побочных процессов пренебрежимо мало.

г) Можно было надеяться, применяя дифференциальный изотопный метод к активированной адсорбции десорбции, получить прямые доказательства неоднородности поверхности.

д) Для водорода на активном угле известно несколько простых реакций: пара-орто-превращение, изотопный обмен и т. д., заслуживающих более детального статистического изучения.

Опыты проводились на установке, изображенной на рис. 1 и описанной ранее [3]. Новым является введение дополнительного ртутного циркулярного насоса 7 с очень малым объемом, назначение которого состояло

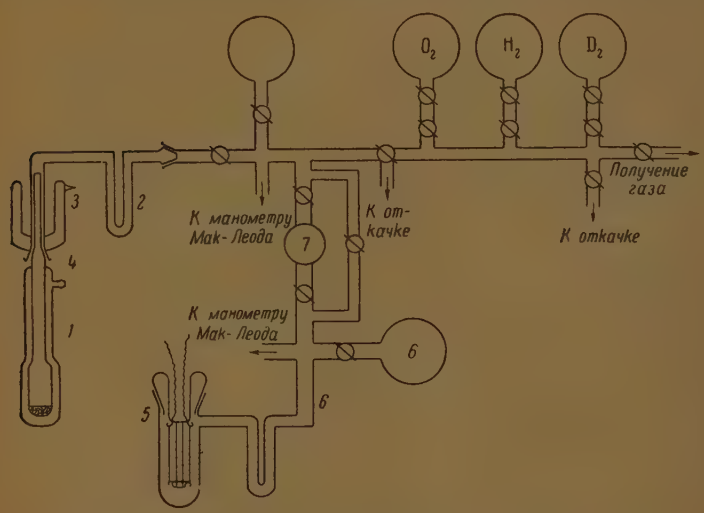


Рис. 1. Установка для измерения кинетики десорбции водорода

1 — реакционный сосуд; *2* — U-образная ловушка; *3—4* — шлиф со специальной ловушкой; *5* — прибор для изотопного анализа газа; *6* — объем, в который перекачивался десорбируемый газ; *7* — циркуляционный ртутно-конденсационный насос малых размеров

в поддержании над углем, во время измерения кинетики десорбции, разрежения не ниже 10^{-4} мм Hg. Такое разрежение исключало заметное влияние обратного процесса. Десорбируемый газ собирался в емкость № 6 известного объема. Его количество измерялось по нарастанию давления в этом объеме. Опыты проводились с навеской угля в 1 г. Тренировка угля и защита от паров вакуумной замазки и ртути были те же, что в предыдущей работе по адсорбции на угле [3]. Реакционный прибор № 1 был снабжен специальной ловушкой № 3 [5], заполненной жидким кислородом. Эта ловушка предохраняла уголь от попадания паров вакуумной замазки со шлифа № 4. Водород получался в вакуумной установке разложением паров воды на предварительно перегнанном в вакууме металлическом калии.

Кинетика десорбции

Общий вид изотермы десорбции, снятой при температуре 565° С, изображен на рис. 2 (кривая *2*). Кривая *1* на этом рисунке дает начальный участок той же кривой в увеличенном масштабе. Из рисунка видно, что изотерма на всем протяжении криволинейна.

На рис. 3 та же изотерма отложена в координатах D от $\lg t$. По приближенной статистической теории неоднородной поверхности этот график непосредственно выражает интегральную функцию распределения n ($E_{дес}$). Дифференциальная функция распределения ρ ($E_{дес}$) по той же теории получается дифференцированием по E

$$\rho(E_{дес}) = \frac{dD}{dE_{дес}} = \frac{dD}{RTd\ln t}, \qquad (2)$$

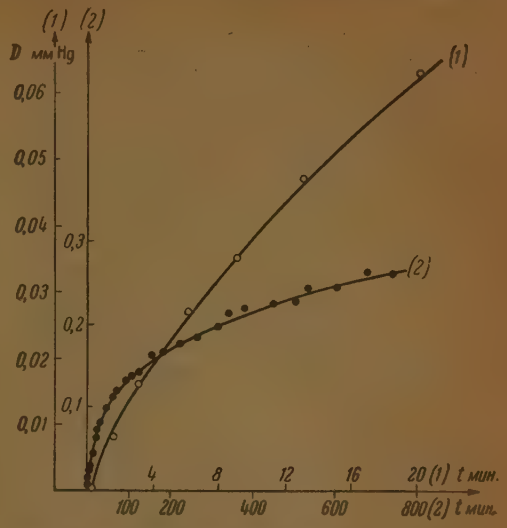


Рис. 2. Изотерма десорбции, опыт 37; $T_{дес}$=565° С, q_0 = 0,475 мм, Hg = 0,58 см³ НТД

1 — начальный участок изотермы; *2* — полная изотерма

где D — количество десорбированного газа. В этой же теории доказывается, что в момент времени t для участков контролирующей полосы

$$E_{дес} \cong RT \ln t/\tau_0, \qquad (3)$$

где τ_0 — константа.

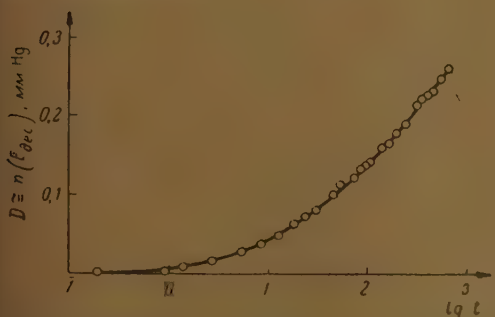


Рис. 3. Вид интегральной функции распределения n ($E_{дес}$) из кинетики десорбции водорода (опыт 37)

Рис. 3 показывает, что ρ ($E_{дес}$) быстро растет с ростом энергии активации, т. е. распределение по $E_{дес}$ расширяющееся. Дифференциальная функция распределения ρ ($E_{дес}$), полученная графически дифференцированием графика 3, изображена на рис. 4. Может показаться, что функция распределения близка к линейной за исключением начального участка. Тип функции распределения делается более ясным при нанесении ее в других координатах: $[\rho(E_{дес})]^m$, $\lg t$ и $\lg D$; $\lg t$. Таким путем легко показать, что функция ρ ($E_{дес}$) не экспоненциальна. На рис. 5 по оси ординат отложен $\sqrt{\rho(E_{дес})}$, а по оси абсцисс $\lg t \sim E$: в этих координатах точки не сильно отклоняются от прямой. Для ρ ($E_{дес}$) этому соответствует уравнение

$$\rho(E_{дес}) \cong H_1(E - E_0)^2. \qquad (4)$$

Подставляем значение $\rho\,(E_{\text{дес}})$ из равенства (4) в равенство (5), получаем:

$$D = \int\limits_{E_{\min\,\text{дес}}}^{E_{\text{дес}}} \rho\,(E_{\text{дес}})\,dE = \int\limits_{E_{\min\,\text{дес}}}^{E_{\text{дес}}} H_1\,(E - E_0)^2\,dE, \qquad (5)$$

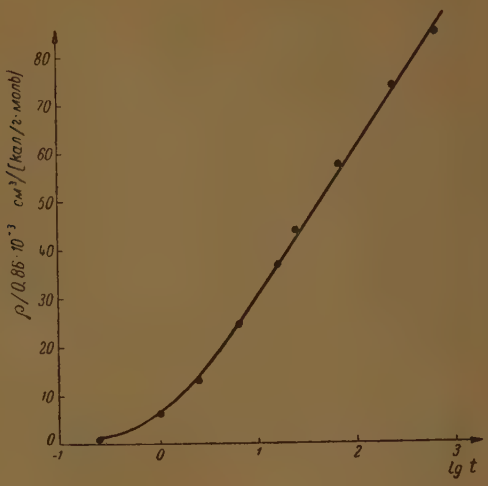


Рис. 4. Вид функции распределения $\rho\,(E_{\text{дес}})$, полученной графическим дифференцированием графика 3. $\rho\,(E_{\text{дес}})$ в см² [кал/г моль]$^{-1}$

где $\rho\,(E_{\text{дес}})$ выражено в см² активной поверхности, приходящейся на активные места с энергией активации $E \pm \Delta E$ на 1 г адсорбента. Интегрирование (5) дает уравнение изотермы в виде:

$$D = \frac{H_1}{3}\,(E - E_0)^3 - \frac{H_1}{3}\,(E_{\min} - E_0)^3. \qquad (6)$$

Обозначив второй член

$$D_0 = \frac{H_1}{3}\,(E_{\min} - E_0)^3, \qquad (7)$$

получаем

$$\sqrt[3]{D + D_0} = \sqrt[3]{\frac{H_1}{3}}\,(E - E_0) \qquad (6а)$$

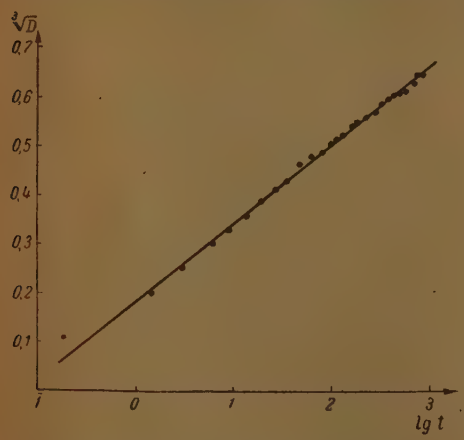


Рис. 5. Проверка уравнения $\sqrt[3]{D} \cong B \lg tC$ для кинетики десорбции водорода. Опыт 37; $T_{\text{дес}} = 565^\circ$ С; $q_o = 0{,}58$ см³

при $E_{\min}$, близком к E_0, $D_0 \ll D$, в силу чего уравнение (6а) перейдет в

$$\sqrt[3]{D} \cong \sqrt[3]{\frac{H_1}{3}}\,(E - E_0). \qquad (8)$$

Подставляя в уравнение (8) вместо E ее значение из уравнения (3), получим окончательный вид кинетической изотермы десорбции

$$\sqrt[3]{D} \cong B \lg t - C, \tag{9}$$

где

$$B = 2{,}3\sqrt[3]{\frac{H_1}{3}}RT, \tag{10}$$

а

$$C = \sqrt[3]{\frac{H_1}{3}}(2{,}3RT \lg \tau_0 + E_0). \tag{11}$$

На рис. 5 представлена кинетическая кривая в координатах $\sqrt[3]{D}$ от $\lg t$. Из рисунка видно, что точки в этих координатах хорошо ложатся на прямую, свидетельствуя об удовлетворительном согласии опытных данных с уравнением (9). Константа B, найденная из наклона кинетической прямой на рис. 5, равна

$B = 2{,}14\,[\text{см}^{2/3}]$; $C = 2{,}4\,[\text{см}^{2/3}]$.

Для того чтобы выразить B и C в $[\text{см}^{2/3}]$ адсорбирующей поверхности, адсорбированное количество водорода, выраженное в см³ при нормальной температуре и давлении (в дальнейшем обозначено НТД) посредством умножения на площадь молекулы водорода и число $2{,}7 \cdot 10^{19}$, переводится в площадь в см², занимаемую адсорбированным водородом.

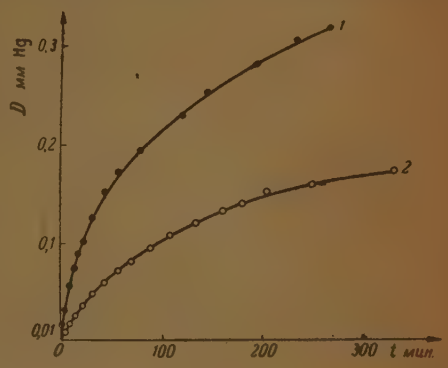


Рис. 6. Влияние температуры на скорость десорбции

1 — опыт 51. $T_{дес} = 565°$ С; $q_0 = 0{,}97$ см²; 2 — опыт 53. $T_{дес} = 515°$ С; $q_0 = 0{,}99$ см²; $[D\ \text{см}^2] = 1{,}23$ $[D$ мм Hg$]$

Пользуясь уравнением (11), можно найти константу H_1, входящую в функцию распределения в уравнении (4),

$$H_1 = 5{,}16 \cdot 10^{-10}\ \text{см}^2/[\text{кал/г моль}]^3. \tag{12}$$

Значение E_0, вычисленное из константы C, используя величину $RT \lg \tau_0$, полученную из опытных данных (см. ниже), равно:

$$E_0 = 32\,000\ \text{кал/г моль}.$$

Зная эти величины, можно написать функцию распределения с числовыми коэффициентами:

$$\rho(E_{дес}) = 5{,}16 \cdot 10^{-10}\,(E_{дес} - 32\,000)^2\ \text{см}^2/[\text{кал/г моль}]. \tag{13}$$

Константа H_1 может быть найдена также из наклона прямой $\sqrt{\rho\ (E_{дес})}$ от $\ln t$, изображенной на рис. 15. Вычисленная таким путем величина одного порядка с полученной ранее

$$H_1 = 3{,}5 \cdot 10^{-10}\ \text{см}^2/[\text{кал/г моль}]^3.$$

Отметим, что такой тип функции распределения $\rho(E_{дес})$, так же как и кинетическое уравнение (9), впервые встречается на опыте.

Температурная зависимость

Зависимость кинетики десорбции от температуры изучалась при постоянном начальном заполнении поверхности. Водород адсорбировался всегда при одинаковой температуре и давлении до определенной величины, затем быстро устанавливалась некая новая температура, при которой намечалось проведение десорбции, и при ней величина адсорбции подгонялась окончательно так, чтобы десорбция начиналась при одинаковой во всей этой серии опытов величине начальной адсорбции q_0. После этого адсорбционный сосуд откачивался в течение 1,5 мин.; за это время обычно в нем устанавливалось давление $\sim 10^{-4}$ мм Hg, затем открывался кран на циркуляционный насос и начиналось измерение кинетики десорбции водорода по приросту давления в объеме № 6 (рис. 2) за циркуляционным насосом. Количество водорода, десорбирующееся в первые 1,5 мин. во время откачки адсорбционного сосуда, отличается при различных температурах опыта. При наиболее высокой температуре, равной в этой серии опытов 565° С, оно составляет не больше 0,005—0,008 см³ НТД, при более низких температурах оно соответственно ниже. Это десорбируемое количество из-за неопределенности его не учитывается нами. Отсчет времени и десорбируемого количества газа начинается по окончании 1,5 мин., идущих на откачку сосуда. Это вносит некоторую ошибку при отнесении одного и того же десорбируемого при различных температурах к одним и тем же активным центрам. Однако экстраполяция к началу показывает, что разница между отдельными опытами невелика и не может дать существенных изменений в результатах.

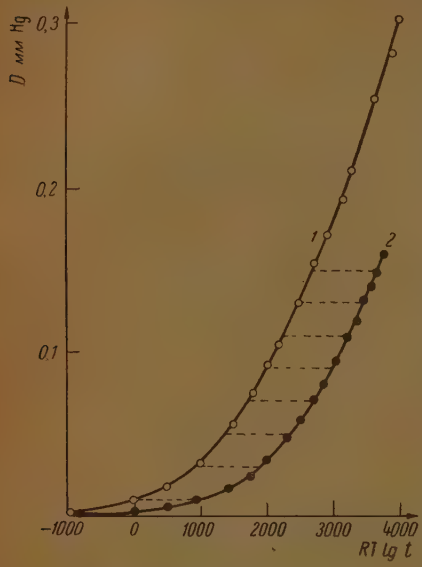


Рис. 7. Выполнение правила постоянства смещения по координате $RT \lg t$ для десорбции водорода

1 — опыт 51, $T = 565°$ С; 2 — опыт 53, $T = 515°$С

На рис. 6 изображены кинетические кривые десорбции при температуре 515 и 565° С для исходной величины адсорбции 1,18 и 1,15 см³ НТД соответственно. Из рисунка видно, что температурный коэффициент велик. По ходу кривых он растет, если для расчета брать скорости, полученные графическим или числовым дифференцированием. В табл. 1 представлены энергии активации, вычисленные по формуле Аррениуса из скоростей, полученных графическим дифференцированием кинетических кривых при помощи зеркального дифференциатора.

Таблица 1

Значение энергии активации десорбции в зависимости от D, вычисленные из опытов 51 и 53 по закону Аррениуса

Величина D в см³ НТД	$\frac{w\ 565\ °C}{w\ 515\ °C}$	$E_{дес}$ ккал/г моль
0,024	4,10	37
0,049	4,80	41
0,085	4,95	42
0,109	4,95	42
0,146	5,00	42
0,171	5,14	43
0,207	5,40	44

Точность этого расчета невелика. Он показывает, что энергия активации десорбции медленно растет по мере роста величины D.

На рис. 7 те же кривые представлены в координатах D от $RT \lg t$. На всем протяжении смещение этих кривых друг относительно друга по координате $RT \lg t$ остается постоянным, т. е. для кинетики десорбции, как и раньше для адсорбции [3], выполняется правило постоянства смещения, являющееся одним из критериев применимости статистической теории неоднородной поверхности.

Из средней величины смещения, найденной из графика 8,

$$(RT_1 \lg t_1 - RT_2 \lg t_2)_{D=\text{const}} = 950 \text{ кал/г моль} \qquad (14)$$

можно определить величину $\lg \tau_0$. Зная $\ln \tau_0$, можно получить в числовом виде изменение энергии активации десорбции по ходу процесса, согласно уравнению (3). Величина $\lg \tau_0$ может быть получена из равенства

$$\lg \tau_0 = \frac{(RT_1 \lg t_1 - RT_2 \lg t_2)_{D=\text{const}}}{R(T_1 - T_2)}. \qquad (15)$$

Подставляя в числитель среднюю величину смещения (14), получим для $\lg \tau_0$ величину

$$\lg \tau_0 = -9{,}5.$$

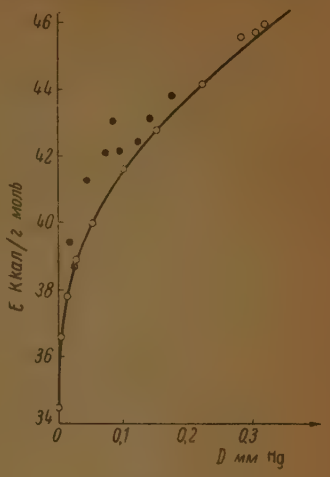


Рис. 8. Зависимость $E_{дес}$ энергии активации десорбции от D.

○ — вычисленные из смещения по приближенному уравнению (3); ● — вычисленные по закону Аррениуса

Зависимость энергии активации процесса десорбции от D находится по формуле (3) путем подстановки соответствующих значений времени из основной кинетической изотермы.

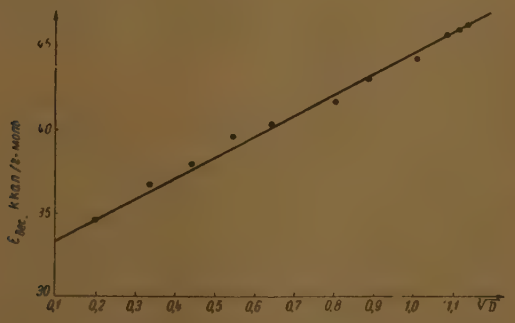


Рис. 9. Проверка зависимости $E_{дес}$ от D по закону

$$\sqrt[3]{D} \simeq \sqrt[3]{\frac{H_1}{3}(E - E_0)} \qquad (8)$$

На рис. 8 изображена зависимость энергии активации десорбции $E_{дес}$ от D, вычисленных по уравнению (3) и по закону Аррениуса.

На рис. 9 зависимость $E_{дес}$ от D отложена в координатах $\sqrt[3]{D}$ от $E_{дес}$. В согласии с уравнением (8) данные ложатся на прямую. Константа H_1, определенная из наклона этой прямой, равна

$$H_1 = 7{,}8 \cdot 10^{10} \text{ см}^2/[\text{кал/г моль}]^3.$$

Величина E_0, полученная из пересечения прямой с осью ординат, равна

$$E_0 = 32\,900 \text{ кал/г моль},$$

т. е. практически совпадает с вычисленными ранее из констант B и C кинетической кривой уравнения (9).

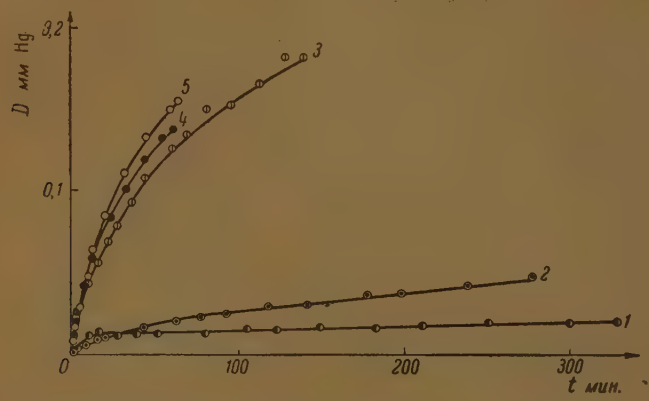


Рис. 10. Зависимость кинетики десорбции от q_0, $T_{дес} = 565°$ С

1 — опыт 45. $q_0 = 0{,}19$ см²; *2* — опыт 44. $q_0 = 0{,}33$ см²; *3* — опыт 41. $q_0 = 0{,}47$ см²; *4* — опыт 43; $q_0 = 0{,}86$ см²; *5* — опыт 47; $q_0 = 0{,}85$ см² [D см²] = 1,23 [D мм Hg]

Если определять температурную зависимость кинетики десорбции в области температур выше 650° С, то получается более слабая зависимость от температуры, приводящая к кажущимся заниженными величинам энергий активаций. Предполагаемые причины этого явления будут рассмотрены ниже.

Зависимость скорости десорбции от заполнения поверхности

На рис. 10 изображены кинетические изотермы десорбции, измеренные при одинаковой температуре для различных, исходных величин адсорбции — q_0. Адсорбция во всей серии этих опытов происходила в одинаковых условиях: при одной и той же температуре и давлении. Различия в степени заполнения задавались длительностью процесса поглощения. Из рисунка видно, что при малых q_0 скорость десорбции падает значительно быстрее, чем уменьшается количество первоначально адсорбированного вещества q_0. С ростом q_0, начиная от величины $q_0' = 0{,}47$ см³ НТД, начальные участки кинетических кривых почти сливаются и кривые длительно идут близко друг к другу. На рис. 11 и в табл. 2 представлена зависимость времени необходимого для десорбции одного и того же количества $D = 0{,}024$ см³ НТД, от величины начальной адсорбции q_0. Из рисунка видно, что пропорциональность между q_0 и скоростью десорбции ($w = \frac{1}{t}$) отсутствует. Существует крутая граница по величине адсорбции q_0', ниже которой

скорость десорбции мала и резко падает с уменьшением q_0, а выше которой мало зависит от величины адсорбции (табл. 2).

Таблица 2

Время, необходимое для десорбции $D = 0{,}024$ см³, водорода, в зависимости от исходной величины адсорбции q_0

№ опыта	q_0 в см³ НТД	t в мин.
38	0,918	2
43	0,840	3
41	0,460	5
44	0,325	60
45	0,189	300

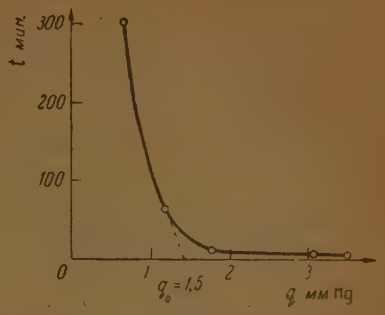


Рис. 11. Зависимость времени десорбции 0,024 см³ водорода от величины q_0 при $T_{дес} = 565°$ С

Полученный вид зависимости скорости десорбции от исходной величины адсорбции q_0 свидетельствует о том, что десорбция водорода начинается не с менее активных мест, характеризующихся высокой энергией активации адсорбционного процесса, и не с наиболее активных мест, для которых энергия активации $E_{адс}$ минимальная, а с активных мест, характеризующихся промежуточным значением $E_{адс}$. Контролирующая полоса совпадает с этим $E_{адс}$ при заполнениях, соответствующих адсорбции водорода в пределах от 0,35 см³/г до 0,45 см³/г.

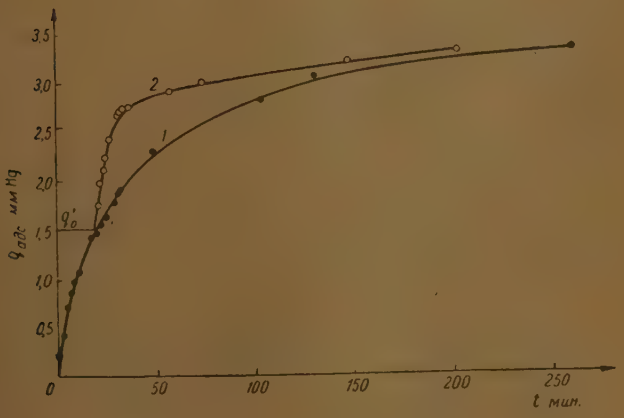


Рис. 12.

1 — кинетическая кривая «первичной» адсорбции на оттренированной поверхности. Опыт 38. $T_{адс} = 565°$ С, $P_e = 7{,}5$ мм Hg; 2 — кинетическая кривая «вторичной» адсорбции на поверхности, на которой в результате частичной десорбции 0,58 см³ водорода осталось 0,42 см³ водорода $T_{адс} = 565°$ С, $P_e = 7{,}26$ мм Hg, $T_{дес} = 565°$ С

Исследование кинетики «вторичной» адсорбции

«Первичной» адсорбцией мы условно называем адсорбцию на угл обезгаженном в стандартных условиях.

«Вторичной» адсорбцией мы называем адсорбцию на угле, на которо было первоначально адсорбировано определенное количество водорода q и затем часть его десорбирована.

Если «вторичная» адсорбция проводится при температуре и давлени которые имели место и во время «первичной» адсорбции, то по соотнош нию скоростей «первичной» и «вторичной» адсорбции можно судить, н каких активных центрах происходит «вторичная» адсорбция и, следовател но, с каких активных мест предварительно десорбировался водород.

На рис. 12 представлены кинетические кривые «первичной» (кривая 1 и «вторичной» (кривая 2) адсорбции, полученные описанным выше спос бом. Начало координат «вторичной» адсорбции для наглядности помещен в точку на кривой «первичной» адсорбции, соответствующую количеств адсорбированного водорода q, оставшегося на поверхности.

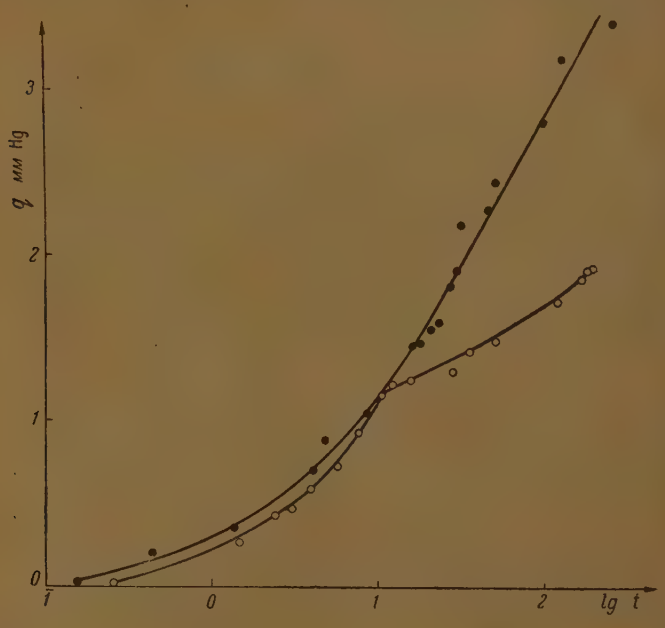


Рис. 13. «Первичная» (1) и «вторичная» (2) кинетические кривые (опыт 38) в координатах D от $\lg t$

«Первичная» адсорбция проводилась при температуре 565° С и давл нии в 7,5 мм Hg. Было адсорбировано $q_0 = 0{,}918$ см³ НТД, десорбция пр водилась при температуре 565° С, причем десорбировалось $D = 0{,}500$ см На поверхности осталось $q = 0{,}418$ см³. «Вторичная» адсорбция происх дила при той же температуре 565° С и давлении $p = 7{,}26$ мм Hg, т. при условиях мало отличающихся от тех, которые имели место при пр ведении «первичной» адсорбции. Из рисунка видно, что скорость «втори ной» адсорбции превосходит во много раз скорость «первичной» адсор ции, соответствующую данному заполнению q. Те же кривые, отложенны

в логарифмических координатах (рис. 13), показывают, что начальная скорость «вторичной» адсорбции в этом случае близка к начальной скорости «первичной» адсорбции. Кривые идут близко друг к другу до определенной величины адсорбции; в некоторый момент происходит резкий излом на «вторичной» кинетической кривой, соответствующий резкому замедлению скорости адсорбции, которое отсутствует на «первичной» кинетической кривой.

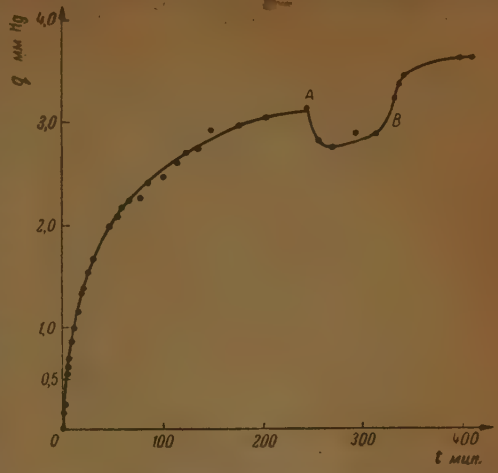


Рис. 14. A — Первичная кинетическая кривая адсорбции. Опыт 52. $T_{адс}$ = 565° С, P_0=7,53 мм Hg. B — вторичная кинетическая кривая после десорбции при T =650° С, 0,264 см³ водорода, $T_{адс}$ = 565° С, P_0 = 7,36 мм Hg [q см³] = 0,27 [q мм Hg]

Эти опыты несовместимы с представлением о начале десорбции с наименее активных по адсорбции центров, соответствующих концу «первичной» кинетической кривой. Действительно, в этом случае «вторичная» кинетическая кривая сливалась бы с концом «первичной». Подобная же картина наблюдается и в том случае, если десорбцию проводить при температуре 660° С, с той разницей, что «вторичная» адсорбция в этом случае протекает до более высокой величины, чем во время «первичной» адсорбции. Причина этого будет ясна после описания двух других наблюдений связанных с влиянием на кинетику десорбции предварительного прогрева при температуре 660° С.

Влияние предварительного прогрева на кинетику десорбции

На рис. 14 представлен опыт (52), в котором первоначальный участок до точки, помеченной A, относится к кинетике адсорбции при температуре T = 565° С и давлении P_0 = 7,44 мм Hg. В точке A температура печи была быстро повышена до 660° С. При этом величина адсорбции в первый момент падает вследствие десорбции, но затем имеет место небольшой подъем в величине адсорбции. После того как адсорбент был выдержан 60 мин. при температуре 660° С, температура была снова снижена до первоначальной T = 565° С; при этом наблюдалось быстрое увеличение адсорбции до величины q = 1,01 см³, более высокой, чем q_A = 0,86 см³ НТД, которая имела место в точке A. Для достижения такой величины адсорбции при температуре 565° С без прогрева потребовалось бы несколько часов.

Уменьшение адсорбции (в точке A) при нагреве угля до 660° С, вероятно, связано с десорбцией водорода с активных мест, обладающих минимальными величинами $E_{дес}$. Так как $E_{дес} > E_{адс}$, то с ростом температуры скорость десорбционного процесса возрастает сильнее адсорбционного. На определенной группе активных мест она становится сравнима со скоростью прямого процесса, здесь устанавливается равновесие, определяющееся соотношением этих скоростей.

Небольшое увеличение адсорбции при температуре 660° С, идущее вслед за ее снижением, свидетельствует о наличии одновременного про-

несса адсорбции на активных местах с высокой энергией активации адсорбционного процесса, на которых при температуре 565° С адсорбция шла с чрезвычайно малой скоростью. Такое явление может наблюдаться только о том случае, если при 660° С одновременно происходят два процесса: десорбция с активных мест с малыми величинами $E_{адс}$, и адсорбция на свободных центрах с более высокими значениями $E_{адс}$. Это предположение подтверждается резким увеличением адсорбции при снижении температуры от 660° С до первоначальной температуры 565° С. При этом адсорбция, как видно из рис. 14, превышает первоначальную в точке A,

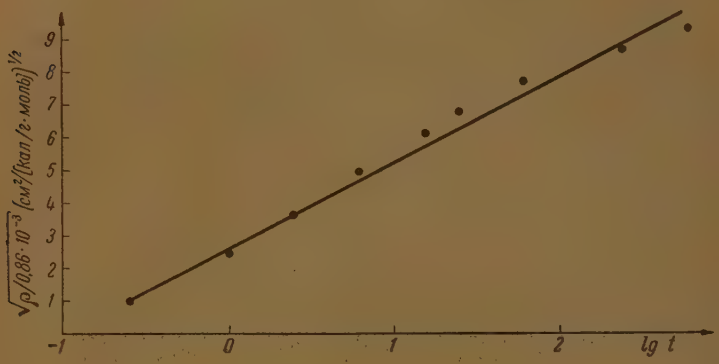


Рис. 15. Опыт 54. $P = 7{,}44$ мм Hg.
$[q\ см^3] = 0{,}278\ [q$ мм Hg$]$

так как при температуре 660° С произошла дополнительная адсорбция на малоактивных центрах, которые до этого при 565° С были свободны, в то же время при снижении температуры до 565° С с большой скоростью произошла адсорбция на тех центрах, с которых при 660° С произошла десорбция.

Другим следствием того, что десорбция начинается с наименее активных мест по отношению к процессу адсорбции, является влияние прогрева угля при температуре 660° С на десорбционную кинетическую кривую. Если провести опыт, как это представлено на рис. 14, т. е. по окончании адсорбции прогреть образец, не снижая давления водорода, при температуре 660° С, затем понизить температуру до 565° С, и при этой температуре, когда адсорбция достигнет величины, которая имела место до прогрева в точке A, снять кинетическую кривую десорбции и сравнить ее с той, которая получается в тех же условиях без прогрева (рис. 16), то можно видеть, что кривые смещены друг относительно друга, т. е. после прогрева имеет место более низкая скорость десорбции. Этот факт может быть объяснен, если учесть, что в этом случае, вследствие частичной десорбции при $T = 660°$ С с активных мест с минимальными энергиями активации, десорбция начинается с активных мест, характеризующихся более высокими энергиями активации десорбции, чем в опыте без прогрева. Вследствие этого величина сдвига по координате $RT \lg t$ для двух кинетических десорбционных кривых, снятых при различных температурах, имеет заниженное значение, несмотря на равные исходные величины адсорбции q_0, если одна из кривых взята при температуре выше 600° С, а другая при более низкой. Это приводит к «кажущимся» заниженным величинам энергии активации десорбции. По этой причине в наших опытах величина сдвига определялась из опытов при температуре 515 и 565°С, когда это явление имеет меньшее влияние. Адсорбция специально прово

дилась в обоих случаях при температуре 565° С; при понижении температуры до 515° С во время подготовки к десорбции не наблюдалось заметного увеличения адсорбции, что свидетельствует о незначительности описанного выше явления при этих температурах. Об этом свидетельствует также тот факт, что на кинетику десорбции не влияет длительный прогрев угля, адсорбировавшего водород при температуре ниже 600° С.

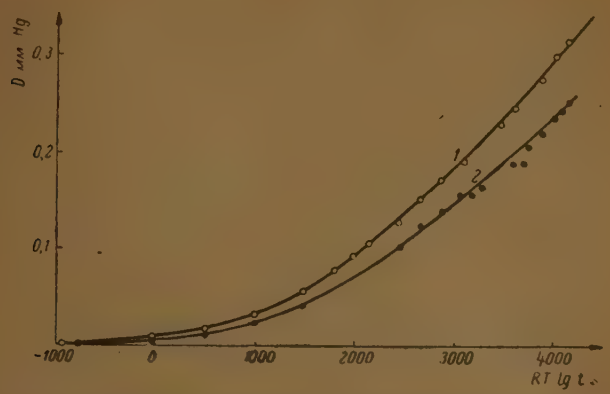


Рис. 16. Влияние предварительного прогрева при $t = 660°$ С на кинетику десорбции

1 — опыт 51. $T_{дес} = 565°$ С, $q_0 = 0{,}97$ см³ НТД. Кинетика десорбции без предварительного прогрева; *2* — опыт 51°. $T_{дес} = 565°$ С, $q_0 = 0{,}96$ см³ НТД. Перед десорбцией образец прогреет 40 мин. при 660° С; [D см³] = 1,23 [D мм Hg]

На рис. 17 (кривая *1*) представлено два опыта по десорбции; черными кружками помечена кинетическая кривая десорбции, снятая сразу после «первичной» адсорбции водорода, белыми — после «вторичной» адсорбции (опыт 38). Первичная адсорбция проводилась при температуре 565° С в течение 280 мин., десорбция — при той же температуре 570 мин.; затем «вторичная» адсорбция — 210 мин. Таким образом уголь с адсорбированным водородом находился при температуре 565° С 17,5 час., после чего снова снималась кинетическая кривая десорбции, начиная с той же самой начальной величины адсорбции q_0, при одинаковой температуре.

Из рисунка видно, что точки в обоих случаях ложатся на одну кривую; никакого нарушения в кинетике десорбции, несмотря на длительный прогрев образца, не произошло.

То же самое имеет место в опыте 50 (кривая *2* рис. 17), где показано совпадение кинетических десорбционных кривых, аналогичных описанным выше после «вторичной» и «третичной» адсорбции. В этом случае между снятием этих кривых образец нагревался при температуре 475—565° С 17 час.; кроме того, при комнатной температуре он находился 50 час. Кинетические кривые в этом случае также совпадают.

Применение «дифференциального изотопного метода» к исследованию неоднородности активного угля

Идея метода излагалась и мы не будем здесь на ней останавливаться. Попытка применить дифференциальный изотопный метод к активированной адсорбции водорода на сахарном угле встретила неожиданное препятствие.

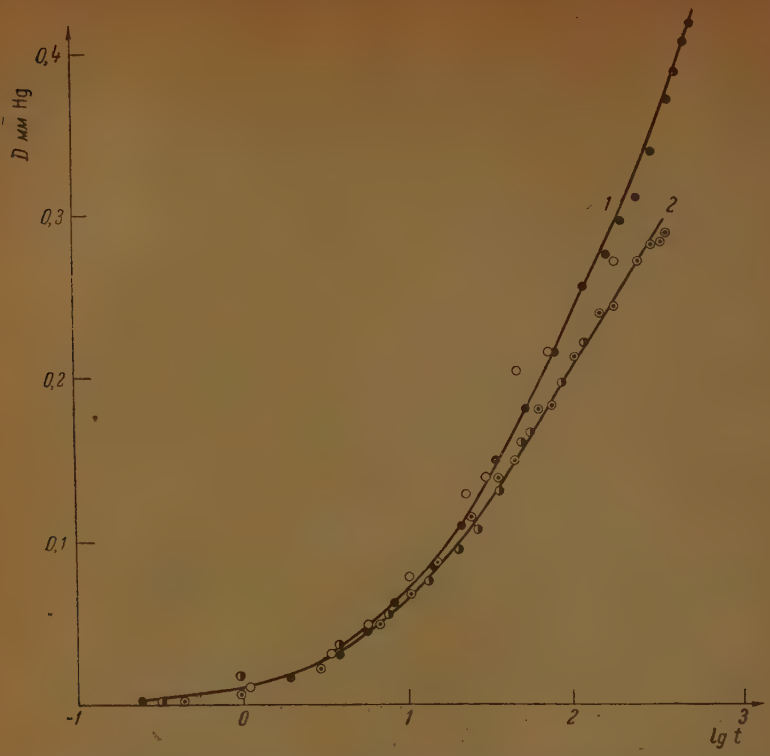


Рис. 17. Отсутствие влияния длительного прогрева при $t = 565°$ С;

1 — опыт 38; ● — десорбция без прогрева; ○ — десорбция после 17,5 час. прогрева при $t = 565°$ С; 2 — опыт 50; ⊙ — кинетика десорбции без прогрева; ◑ — после 17 час. прогрева при $t = 565°$ С и 50 час. при комнатной температуре

Известно, что сахарный уголь содержит до 0,5—0,7% по весу водорода, оставшегося от материнского вещества во время приготовления. Этот водород прочно связан с углем и удаляется с измеримой скоростью лишь выше 900° С, что отличает его от активированно адсорбированного водорода, десорбция которого идет с измеримой скоростью уже при 500° С. Оказалось, что этот «материнский» водород способен обмениваться с адсорбированным дейтерием. Если провести адсорбцию дейтерия и затем десорбировать его, то десорбируемый газ почти на 100% состоит из водорода. Приведем данные одного из опытов (опыт № 75) (см. табл. 3). Дейтерий, находящийся над углем в адсорбционном сосуде, при 750° С за 15 мин. заменяется на водород. Опыт проводился в объеме 200 см³ при давлении $P = 0,7$ мм Hg. Ниже 600° С процесс идет очень медленно. Эти опыты свидетельствуют о легкости обмена между «материнским» водородом и адсорбированным дейтерием при температуре выше 600° С. Механизм этого обмена должен быть увязан с наблюдаемой кинетикой десорбции. Казалось бы, что эти опыты с несомненностью свидетельствуют о наличии ползания адсорбированных молекул по поверхности угля. Однако это предположение противоречит другим фактам, наблюдавшимся при изучении кинетики десорбции. При изучении дифференциальным изотопным методом ван-дер-ваальсовой адсорбции водорода на сахарном угле это явление не наблюдалось и там удалось однозначно доказать

Таблица 3

№ опыта	Условия адсорбции дейтерия	Состав десорбированного газа
75	$T = 450°$ C $P = 2{,}5$ мм Hg $q_{D_2} = 0{,}183$ см³/г	Порция I $T_{дес} = 660—700°$ C ~ 100% H_2 II 720° C ~ 100% H_2 III 720—810° C ~ 100% H_2 IV 860—870° C ~ 100% H_2 V 900° C ~ 100% H_2 VI 950° C ~ 100% H_2 VII 950° C ~ 100% H_2

неоднородность поверхности по теплотам ван-дер-ваальсовой адсорбции [6].

Обсуждение результатов

Закономерности, наблюдаемые при десорбции, в большой мере определяются характером зависимости между энергиями активации адсорбции и десорбции.

Разберем два крайних случая.

I. $E_{дес}$ и $E_{адс}$ изменяются антибатно друг другу, т. е. наиболее активным местам для адсорбции соответствуют наименее активные для десорбции.

Рис. 18. Функция распределения ρ ($E_{дес}$) для поверхности с антибатной связью между $E_{адс}$ и $E_{дес}$

Рис. 19. Функция распределения ρ ($E_{дес}$) для поверхности с симбатной связью между $E_{дес}$ и $E_{адс}$

На рис. 18 изображена функция распределения ρ ($E_{дес}$) для поверхности с антибатной связью между $E_{адс}$ и $E_{дес}$, причем для конкретности взята суживающаяся функция распределения.

Во время адсорбции оккупация активных мест на распределении, изображенном на рис. 18, будет происходить в направлении справа налево, при неполном заполнении поверхности на распределении будет занята правая часть распределения, наиболее активная по адсорбции и наименее активная по десорбции. При десорбции освобождение поверхности будет итти в направлении от минимальных $E_{дес}$, т. е. слева направо. На рас-

пределении, изображенном на рис. 18, первыми при этом будут освобождаться малоактивные центры с высокими энергиями активации адсорбции. Во время десорбции система будет проходить в обратном порядке тот путь, который она проделала во время адсорбции. При повторной адсорбции на частично освобожденной поверхности кинетика будет простым повторением кинетики первоначальной адсорбции, но начнется не с нуля, а с некоторого $q_{\text{остаточного}}$. Кинетическая кривая «вторичной» адсорбции должна повторять конец «первичной» кинетической кривой, расположенной выше $q_{\text{ост}}$. В разбираемом нами случае как на начальную скорость десорбции, так и на всю кинетику будет оказывать сильное влияние величина q_0, т. е. величина исходного адсорбированного количества. Чем больше q_0, тем меньше минимальное значение $E_{\text{дес}}$. Скорость десорбции при этом является однозначной функцией заполнения и при $T = \text{const}$ для каждого заполнения поверхности имеет строго определенное значение, независимо от того, получено ли данное заполнение в результате частичной десорбции или непосредственно по окончании «первичной» адсорбции.

Антибатность $E_{\text{дес}}$ и $E_{\text{адс}}$ не может иметь места при симбатном изменении $E_{\text{адс}}$ и $Q_{\text{адс}}$, так как все три энергии связаны равенством

$$E_{i\,\text{дес}} = Q_{i\,\text{адс}} + E_{i\,\text{адс}}. \tag{16}$$

Антибатность $E_{\text{дес}}$ и $E_{\text{адс}}$, следовательно, всегда сопровождается симбатностью $E_{\text{дес}}$ и $Q_{\text{адс}}$ и является следствием более сильной зависимости $Q_{\text{адс}}$ от заполнения по сравнению с $E_{\text{адс}}$. При линейной связи между $E_{\text{адс}}$ и $Q_{\text{адс}}$,

$$E_{\text{адс}} = E_0 - \alpha Q_{\text{адс}} \tag{17}$$

такая зависимость может иметь место только при $\alpha < 1$.

Сопоставляя изложенную картину явления с опытными данными, мы видим, что при малых заполнениях (до $q_0' = 0{,}4$ см³ НТД) зависимость скорости десорбции от величины q_0 носит сходный характер; с уменьшением q_0 начальная скорость десорбции резко падает, непропорционально уменьшению величины q_0. Однако при переходе к $q_0 > q_0'$ закономерности меняются: начальная скорость десорбции почти перестает зависеть от q_0, что не согласуется с антибатным изменением двух энергий активации и с изложенной выше картиной.

II. $E_{\text{адс}}$ и $E_{\text{дес}}$ изменяются симбатно. Местам с минимальной энергией адсорбции соответствуют минимальные энергии активации адсорбции.

Даже в простейшем случае — при линейной связи между $E_{\text{адс}}$ и $Q_{\text{адс}}$ — этот тип зависимости может наблюдаться как при симбатной связи между $Q_{\text{адс}}$ и $E_{\text{адс}}$

$$E_{\text{адс}} = E_0 + \alpha Q_{\text{адс}}, \tag{18}$$

так и при антибатной

$$E_{\text{адс}} = E_0 - \alpha Q_{\text{адс}} \tag{17}$$

при $\alpha > 1$. Поскольку

$$E_{\text{дес}\,i} = E_{\text{адс}\,i} + Q_{\text{адс}\,i} = \frac{1}{\alpha} + \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) E_{\text{адс}\ i},$$

так как $\alpha > 1$, то $(1 - \frac{1}{\alpha}) > 0$.

На рис. 19 схематично изображена функция распределения для симбатного изменения $E_{\text{адс}}$ и $E_{\text{дес}}$.

В отличие от разобранного ранее случая, здесь во время адсорбции в первую очередь заполняются активные места с минимальным $E_{\text{дес}}$, расположинные слева на рис. 19.

При десорбции, как и в предыдущем случае, освобождение активных мест происходит в направлении слева направо, согласно рис. 19. При этом первыми освобождаются места наиболее активные по отношению к адсорбции, характеризующиеся минимальными значениями энергий активации адсорбции.

При симбатном изменении $Q_{адс}$ и $E_{адс}$ возможное ползание адсорбированных молекул по поверхности не должно вносить ничего нового, так как активные места с минимальными энергиями активации адсорбции обладают минимальными же $Q_{адс}$.

При антибатной связи между $Q_{адс}$ и $E_{адс}$ кинетика будет отличаться при наличии и отсутствии ползания.

Разберем оба случая.

А. При неподвижности адсорбированных молекул скорость десорбции при постоянной температуре не будет однозначной функцией заполнения поверхности. При равных заполнениях, которые отличаются тем, что в одном случае оно получено при первоначальной адсорбции, а в другом — десорбцией части газа, избыточно адсорбированного во время первоначальной адсорбции, скорости резко отличаются.

Исходная величина адсорбции q_0 мало влияет на начальную скорость десорбции при малых q_0 и совсем не влияет при больших q_0. Это происходит по той причине, что $E_{дес}$ при любом начальном заполнении q_0 имеет одно и то же минимальное значение. При частичной же десорбции $E_{дес}$ возрастает в силу неоднородного характера поверхности. При повторной адсорбции на поверхности неполностью освобожденной от ранее адсорбированного газа кинетика адсорбции будет повторять не конец, как в случае, разобранном ранее, а начальный участок «первичной» кинетической адсорбционной кривой и давать резкое замедление скорости при достижении занятых ранее участков (рис. 19), т. е. будет наблюдаться явление так называемых «реликтовых участков».

В. При наличии ползания адсорбированных молекул по поверхности при антибатности $E_{адс}$ и $Q_{адс}$ кинетика десорбции будет различна в зависимости от того, является ли более медленной стадией сам процесс десорбции с наиболее активных мест или переползание молекул с места на место.

1. В случае, когда скорость всего процесса лимитируется десорбцией с активных мест с минимальной энергией $E_{дес}$, а процесс переползания молекул идет с большой скоростью, можно ожидать следующих закономерностей. Освобождающиеся при десорбции газа активные места с минимальным значением $E_{дес}$ (и в то же время с максимальным $Q_{адс}$) будут быстро заниматься молекулами, переползшими с других менее активных мест с меньшими $Q_{адс}$. Скорость десорбции, поэтому на большом протяжении кинетической кривой будет близка к постоянной, с температурным коэффициентом, характеризующим минимальные значения $E_{дес}$.

2. Если лимитирует процесс переползания молекул к местам с максимальными $Q_{адс}$, то кинетика десорбции будет иметь диффузионный характер, т. е. в средней части зависеть от времени по закону:

$$D \cong \sqrt{t}. \tag{16}$$

Диффузионная кинетика десорбции допускает наличие энергии активации ползания.

Из рис. 2 мы видим, что скорость десорбции даже на начальном участке кинетической кривой не остается постоянной. Следовательно, вариант 1 отпадает. Уравнение диффузионной кинетики (16) также не оправдывается. что указывает на отсутствие значительной латеральной подвижности у адсорбированных молекул. Этот вывод подтверждается также наблюдаемыми особенностями кинетики «вторичной» адсорбции, которые при на-

личии латеральной подвижности не могли бы иметь места, так как молекулы переходили бы с мест с малыми $Q_{адс}$ на места с максимальными $Q_{адс}$ и минимальными $E_{адс}$. Ряд перечисленных ниже характерных признаков указывает на наличие при адсорбции H_2 на угле в определенных пределах симбатности $E_{дес}$ и $E_{адс}$ и на отсутствие подвижности адсорбированных молекул. В пользу этого говорит:

1) Отсутствие зависимости начальной скорости десорбции от q_0 при $q_0 > q'_0$.

2) Наличие «реликтовых» участков при «вторичной» адсорбции (рис. 12—13).

3) Характер влияния прогрева выше 600° С на адсорбцию и десорбцию (рис. 16).

4) Отсутствие влияния длительного прогрева ниже 560° С на кинетику десорбции (рис. 17).

В целом полученные данные свидетельствуют о более сложной зависимости между $E_{дес}$ и $E_{адс}$, не укладывающейся в два разобранных выше типа. Приходится допустить, что до определенной величины $q_0 < q'_0$ энергии активации $E_{дес}$ и $E_{адс}$ антибатны друг другу, а при $q'_0 > q'_0$ — симбатны, т. е. имеется связь типа, изображенного на рис. 20. Учитывая, что для каждого i-го центра справедливо уравнение

$$E_{i\,дес} = Q_{i\,адс} + E_{i\,адс}. \tag{17}$$

Зависимость подобного же рода не может существовать при обычно постулируемой простой линейной связи [7] между $E_{адс}$ и $Q_{адс}$

$$E_{адс} = E_0 \pm \alpha Q_{адс}. \tag{18}$$

Таким образом, полученные данные указывают на существование при адсорбции водорода на угле более сложной зависимости между этими величинами.

Для установления точного математического закона этой связи имеющихся пока данных недостаточно.

На рис. 21 изображен примерный вид зависимости трех величин $E_{адс}$, $E_{дес}$ и $Q_{адс}$ от заполнения q. Вначале $Q_{адс}$ падает с заполнением столь круто, что это падение перекрывает возрастание $E_{адс}$. В дальнейшем спад $Q_{адс}$ замедляется и не поспевает за ростом $E_{адс}$, в результате на кривой, выражающей зависимость $E_{дес}$ от q

Рис. 20. Тип связи между $E_{дес}$ и $E_{адс}$ для адсорбции водорода на угле

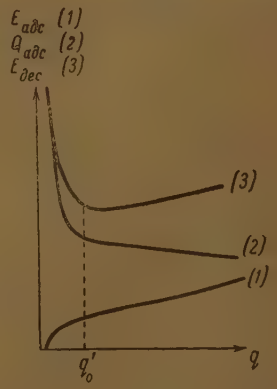


Рис. 21. Характер зависимости $E_{адс}$ (кривая 1), $Q_{адс}$ (кривая 2) и $E_{дес}$ (кривая 3) от q

(кривая 3), будет иметь место минимум при $q_0 = q'_0$. Поскольку $E_{адс}$ монотонно растет, кривая, выражающая зависимость $E_{дес}$ от $E_{адс}$, также должна проходить через минимум. При $q_0 < q_0$ $E_{дес}$ будет изменяться

антибатно с $E_{адс}$ и симбатно с $Q_{адс}$, а при $q_0 > q_0'$ будет наблюдаться симбатная связь $E_{дес}$ с $E_{адс}$ и антибатная с $Q_{адс}$.

Из трех указанных связей на угле известна только связь между $E_{адс}$ и q:

$$E_{адс} \cong \frac{1}{\alpha} \ln \frac{\alpha q}{H}, \tag{19}$$

а остальные две неизвестны.

В силу того обстоятельства, что следующая за адсорбцией десорбция не совпадает территориально, можно лишь приближенно оценить величину теплового эффекта $Q_{адс}$ для области заполнения, где $E_{дес}$ и $E_{адс}$ меняются медленно и симбатно друг другу (рис. 21).

Для того чтобы с меньшей ошибкой отнести величины $E_{адс}$ и $E_{дес}$ к одним и тем же активным местам, возьмем эти величины в той области заполнения, где они меняются мало. Тогда небольшое несовпадение не даст большой ошибки в величине $Q_{адс}$. Если мы произведем этот расчет для $q > 2q_0'$, то можно считать, что мы наверняка попадаем в область, где $E_{адс}$ и $E_{дес}$ симбатны. В нашем случае $q'_0 = 0{,}4$ см³. Если взять $q = 1{,}10$ см³, то $E_{адс}$ при этих заполнениях равна 19—21 ккал/г моль. Чтобы найти $E_{дес}$, соответствующее данному q, надо взять величину D, уменьшенную на 0,30 см³, что соответствует адсорбции на наиболее активных местах, с которых десорбция происходит с заметной скоростью только выше 700° С. Для величины $D = 0{,}8$ см³ $E_{дес} = 49$ ккал/г моль. Следовательно, тепловой эффект $Q_{адс}$ будет порядка 30 ккал/г моль. При меньших заполнениях будут соответственно более высокие значения теплот адсорбции. Приведенные цифры имеют оценочный характер.

Для согласования изложенных наблюдений, относящихся к десорбции дейтерии, с общими закономерностями адсорбции и десорбции, надо предположить, что обмен адсорбированных молекул дейтерия с «материнским» водородом происходит без освобождения адсорбционного центра, т. е. без ползания молекул по поверхности, путем прямого обмена атомов или молекул «материнского» водорода и дейтерия, находящихся на расстоянии атомных размеров. В этом нет ничего невероятного. На 10—15 атомов углерода приходится не менее одного атома «материнского» водорода. У каждого углеродного атома, находящегося на поверхности угля, имеется до двадцати атомов углерода, находящихся на расстоянии атомных размеров. Таким образом, на расстоянии атомных размеров от активного центра, адсорбировавшего дейтерий, всегда найдется атом углерода с «материнским» водородом, с которым может произойти обмен. При этом дейтерий может уйти и внутрь решетки и равномерно распределиться по объему угля; но для адсорбции и десорбции картина останется без изменения, так как активный центр остается занятым, только вместо атома дейтерия атомом водорода. Так как содержание «материнского» водорода превосходит более чем в сто раз количество дейтерия, адсорбированного за один раз, то наличие дейтерия в десорбируемом газе, с удельным содержанием, соответствующим равномерному распределению, при точности анализа $\pm 2\%$ не могло быть обнаружено.

При повторении опыта с адсорбцией дейтерия явление повторяется, и десорбируемый газ снова состоит из водорода. Это свидетельствует о распределении дейтерия по всему объему, а не по одной лишь поверхности.

Таким образом, предполагая легкость обмена посредством механизма, изложенного выше, одновременно надо допустить, что переход адсорбированных молекул водорода на соседние незанятые места затруднен, иначе не могло бы наблюдаться явление «реликтового» участка, т. е. сохранение незанятыми более выгодных в адсорбционном отношении мест, при наличии адсорбированного водорода на менее выгодных местах. Очевидно, что актив-

ные центры разделены трудно преодолимым для адсорбированных молекул энергетическим барьером.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
25.IX.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Рогинский, ДАН СССР, 33, №1, 1944.
2. С. З. Рогинский, Теория процессов на неоднородных поверхностях, изд. АН СССР, 1948.
3. Н. П. Кейер и С. З. Рогинский, Изв. АН СССР, ОХН № 6, 571, 1947.
4. Н. П. Кейер и С. З. Рогинский, Сб. «Методы изучения катализаторов» Изд. АН СССР, 274, 1948.
5. Н. П. Кейер и С. З. Рогинский, Журн. физ. хим., 21, 539, 1947.
6. Н. П. Кейер и С. З. Рогинский, ДАН, 57, 157, 1947.
7. М. И. Темкин, Журн. физ. хим., 15, 296, 1941.

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ АДСОРБЦИИ, ОБУСЛОВЛЕННЫХ «ТЕПЛОВЫМ БЕСПОРЯДКОМ» НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА

Ф. Ф. Волькенштейн

Рассматривается адсорбция газовых молекул на поверхности кристалла в случае, когда число адсорбционных центров меняется с температурой. Адсорбционные центры трактуются как дефекты поверхности, т. е. как локальные нарушения периодической структуры решетки. Кинетика адсорбции при определенных условиях оказывается в точности такой же, как в случае так называемой «активированной» адсорбции, хотя активационный барьер отсутствует. Изотерма адсорбции получается типа $\theta \sim p$. Дифференциальная теплота адсорбции оказывается функцией заполнения, хотя поверхность энергетически однородна и взаимодействие между адсорбированными молекулами игнорируется.

§ 1. Беспорядок внутри кристалла

Реальный кристалл отличается от идеального наличием дефектов. Под словом «дефект» мы будем понимать всякое нарушение в периодической структуре решетки. Среди дефектов, присутствующих в реальной решетке, следует различать макроскопические и микроскопические дефекты.

Макроскопическим дефектом мы будем называть нарушение, охватывающее область, размеры которой значительно превышают размеры отдельной кристаллической ячейки. К этому типу дефектов относятся трещины, частицы постороннего вещества, всякого рода макроскопические вкрапления. Грани и ребра кристалла сами по себе могут рассматриваться как такие макроскопические дефекты, нарушающие строго периодическую структуру бесконечной идеальной решетки.

Под микроскопическим дефектом мы будем понимать такое нарушение, которое по своим размерам имеет тот же порядок величины, что и отдельная кристаллическая ячейка. Таким образом, в случае микроскопического дефекта периодическая структура кристалла практически восстанавливается на расстоянии нескольких постоянных решеток.

Отметим следующие основные типы микродефектов: 1) пустой узел, образованный в результате удаления из идеальной решетки атома или иона; 2) собственный атом или ион решетки, расположенный в междуузлие; 3) ион в гетерополярной решетке, находящийся в нормальном положении, но несущий на себе аномальный заряд; 4) чужеродный атом, помещенный в междуузлие; 5) чужеродный атом, помещенный в узел, т. е. замещающий собственный атом решетки.

Эти типы дефектов схематически изображены на рис. 1. Заметим, что каждый дефект вызывает вокруг себя некоторую деформацию решетки, что не изображено на рисунке. Под дефектом, строго говоря, следует понимать всю ту область, внутри которой решетка деформирована.

В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением микродефектов, игнорируя повреждения макроскопического характера. Мы будем иметь дело, таким образом, с идеализированной картиной реального кристалла.

Заметим, что микродефекты, строго говоря, нельзя считать фиксированными внутри кристалла: они обладают определенной подвижностью, Подвижность дефектов есть следствие периодической структуры решетки. Перемещение дефекта по решетке требует некоторой энергии активации, т. е. связано с преодолением потенциальных барьеров, высота которых

определяется природой дефекта, структурой решетки и направлением движения дефекта.

Другое общее свойство микродефектов — наличие взаимодействия между ними, проявляющегося при их сближении. Дефекты могут притягиваться или отталкиваться друг от друга. Так, например, в гетерополярной решетке, построенной из ионов M^+ и R^-, пустые металлические узлы отталкиваются друг от друга, но притягиваются к пустым металлоидным узлам или к междуузельным металлическим ионам. Электрон в такой решетке, который надо себе представлять как нейтральное состояние иона M^+, притягивается к пустому металлоидному узлу и отталкивается от пустого металлического узла [1].

Рис. 1

Когда два или несколько дефектов соединяются вместе, образуется новый дефект, обладающий иными свойствами. Так, например, металлоидный и металлический пустые узлы, соединенные вместе, или, электрон, прилипший к пустому металлоидному узлу, представляют собой образования иной природы, обладающие иными свойствами, чем их компоненты, рассматриваемые раздельно.

Таким образом, внутри реальной кристаллической решетки мы имеем своеобразную «химию дефектов». «Реакции» между дефектами могут быть, как и обычные реакции, экзотермическими или эндотермическими. Эти «реакции», как и обычные реакции, могут протекать с активацией или без активации, в зависимости от природы реагирующих дефектов. Кристаллическая решетка может порождать и поглощать дефекты. Так, например, в идеальной решетке диссоциация атома из узла в междуузлие представляет собой пример реакции, приводящий к рождению дефекта.

Дефект данного сорта в данных условиях обладает определенной средней продолжительностью жизни. Он может исчезать и вновь возникать.

Предположим, что дефекты не уходят за пределы решетки и не поступают в нее извне. В этом случае при равновесии в единице объема кристалла за единицу времени возникает столько же дефектов данного сорта, сколько и исчезает. Концентрация дефектов в этом случае определяется условиями равновесия. Равновесная концентрация меняется с температурой. Она зависит кроме того, от биографии образца. В данном образце при данной температуре равновесная концентрация может быть изменена под влиянием внешних воздействий (освещение, электрическое поле и др.). Это связано с тем, что внешние воздействия изменяют скорости тех реакций, в которых участвуют дефекты.

В дальнейшем, говоря о концентрации дефектов, мы будем иметь в виду равновесные концентрации. Иначе говоря, мы будем игнорировать «замороженные» (метастабильные) состояния решетки.

Общее число дефектов всех сортов, содержащихся в единице объема кристалла, мы будем называть беспорядком в кристалле. Предполагается, что общий беспорядок достаточно мал; иначе говоря, предполагается, что общая концентрация всех дефектов мала по сравнению с числом ячеек в единице объема. В противном случае мы выходим за рамки нашей

картины. Действительно, когда число дефектов сравнимо с числом ячеек, мы уже не можем говорить о «микродефектах», совокупность которых в этом случае должна рассматриваться, как «макродефект».

В общем беспорядке следует различать биографическую и тепловую долю беспорядка. Биографическим (необратимым) беспорядком мы называем ту часть беспорядка, которая сохраняется при нуле температуры. Под тепловым беспорядком, который имеет обратимый характер, мы понимаем дополнительный беспорядок, накладывающийся на первоначальный биографический беспорядок при нагревании.

Так, например, решетка типа M_mR_r с нарушенной стехиометрией, обладающая, например, избытком металлоида, с самого начала может содержать пустые металлические узлы. Число этих дефектов при нуле температуры характеризует биографический беспорядок. При нагревании металлические ионы решетки диссоциируют из узлов в междуузлия, в результате чего образуются дополнительные пустые металлические узлы. Степень нарушения стехиометрии при нагревании не изменяется, но общий беспорядок растет за счет наложения теплового беспорядка на биографический.

Соотношение между биографическим и тепловым беспорядком естественно зависит от биографии и температуры образца. В некоторых случаях биографический беспорядок значительно преобладает над тепловым. В этом случае общий беспорядок практически не меняется с температурой. В других случаях, наоборот, можно пренебречь биографическим беспорядком по сравнению с тепловым. В этих случаях практически весь беспорядок имеет тепловое происхождение.

§ 2. Беспорядок на поверхности кристалла и его роль в адсорбции

На поверхности идеализированного реального кристалла, так же как и внутри кристалла, мы имеем дело с микродефектами различных сортов. Таким образом, поверхность реального кристалла характеризуется определенной степенью беспорядка. Законы, управляющие этим беспорядком, отражаются на законах адсорбции.

Действительно, адсорбция газовых молекул происходит, как известно, на отдельных адсорбционных центрах, число которых, вообще говоря, может быть невелико по сравнению с общим числом поверхностных атомов решетки. Согласно Тейлору, такими адсорбционными центрами служат геометрические неоднородности поверхности. На нашей идеализированной поверхности такими неоднородностями являются микродефекты. Оставаясь в рамках тейлоровских представлений, мы можем трактовать микродефекты, присутствующие на поверхности, как адсорбционные центры. С этой точки зрения идеальная поверхность практически вообще не адсорбирует. Адсорбционная способность обусловливается степенью отклонения реальной поверхности от идеального состояния.

Заметим, что наличие дефектов на поверхности еще не означает ее энергетической неоднородности. Энергетическая неоднородность предполагает наличие адсорбционных центров различных сортов. Если же адсорбционными центрами будут дефекты только одного определенного типа, характеризующиеся одной и той же теплотой адсорбции q, то в этом случае наша поверхность с адсорбционной точки зрения энергетически однородна. В дальнейшем мы для простоты будем иметь дело с энергетически однородной поверхностью, считая, что адсорбция молекул газа может происходить не на любых дефектах поверхности, а только на дефектах определенного сорта.

В обычных теориях адсорбции адсорбционным центрам приписываются следующие свойства:

1. Предполагается, что число адсорбционных центров на поверхности есть величина постоянная, характерная для данной поверхности и не меняющаяся с температурой. Это число целиком определяется биографией поверхности.

2. Далее, предполагается, что адсорбционные центры локализованы на поверхности. Они неподвижны. Топография адсорбционных центров не меняется во времени, так что мы имеем как бы застывшее распределение адсорбционных центров по поверхности.

3. Наконец, предполагается, что число центров не меняется с заполнением. Иначе говоря, общее число центров не зависит от того, сколько из них занято адсорбированными молекулами и сколько осталось свободными.

Заметим, однако, что представление об адсорбционных центрах, как о дефектах поверхности, отнюдь не влечет за собой этих предположений. Скорее наоборот: все три предположения находятся в противоречии с этими представлениями. Таким образом, отождествляя адсорбционные центры с дефектами поверхности, мы должны отказаться от трех перечисленных выше предположений, лежащих в основе обычных теорий адсорбции. В дальнейшем будет показано, как при этом изменяются основные адсорбционные закономерности.

Обозначим дефекты, служащие адсорбционными центрами, символом А. Пусть N_A — концентрация этих дефектов на поверхности при температуре T. Будем считать, что концентрация дефектов А увеличивается с температурой от некоторого минимального значения $N_A = X$ при $T = 0$ до максимального значения $N_A = Y$ при $T = \infty$, так что

$$X \leqslant N_A \leqslant Y. \tag{1}$$

Условимся характеризовать беспорядок на поверхности концентрацией дефектов А, оставляя в стороне в этом отношении другие дефекты, которые могут присутствовать на поверхности и могут вступать в реакции с дефектами А. Тогда N_A представляет собой беспорядок при температуре T, причем число X выражает биографическую часть беспорядка, а число $(N_A - X)$ — тепловую часть беспорядка. Число $Z = Y - X$ есть разница между максимальным и минимальным беспорядком, осуществляющимся на поверхности. Это число остается постоянным для данной поверхности и может служить ее характеристикой.

Будем различать два частных (предельных) случая:

1. $X = 0$ или $Z = Y$. Это случай, когда весь беспорядок имеет чисто тепловое происхождение (биографический беспорядок отсутствует).

2. $X = Y$ или $Z = 0$. Это случай, когда весь беспорядок имеет биографическое происхождение (тепловой беспорядок отсутствует).

Заметим, что обычные теории адсорбции имеют дело со вторым из этих двух частных случаев. Таким образом, эти теории, оперирующие с постоянным (не меняющимся с температурой) числом адсорбционных центров, остаются справедливыми лишь до тех пор, пока тепловой беспорядок можно считать достаточно малым по сравнению с биографическим. В настоящей статье рассматривается более общий случай, когда тепловой и биографический беспорядок сравнимы по величине. Наши дальнейшие формулы превращаются в обычные формулы лэнгмюровской теории в предельном случае $Z = 0$.

Будем считать, что каждый адсорбционный центр А может принять на себя одну и только одну газовую молекулу, так что адсорбционный центр, на котором сидит газовая молекула, не способен к дальнейшей адсорбции и выпадает из игры. Такой занятый адсорбционный центр, т. е. связанный с адсорбированной газовой молекулой, мы обозначим символом В, в отличие от свободного центра А. Как свободные центры А, так и занятые центры В, представляют собой дефекты на поверхности, но это дефекты разного сорта. Обозначим через N_B концентрацию дефек-

тов B. Очевидно, N_B есть число газовых молекул, адсорбированных на единице поверхности.

Реакция адсорбции и десорбции имеет вид:

$$A + G \rightleftarrows B, \tag{2}$$

где G — символ газовой молекулы. Эта реакция экзотермическая в прямом направлении и эндотермическая — в обратном направлении. Теплоту реакции обозначим через q. В равновесии мы имеем:

$$\frac{N_A \cdot N_G}{N_B} = \alpha, \qquad \text{где } \alpha = \alpha_0 e^{-\frac{q}{kT}}. \tag{3}$$

Здесь N_G — концентрация газовых молекул в газовой фазе:

$$N_G = \frac{p}{kT}. \tag{4}$$

Принимая обозначение $N = N_A + N_B$, где, очевидно, N есть общее число адсорбционных центров (свободные + занятые), мы можем условие (3) переписать так:

$$\frac{(N - N_B) N_G}{N_B} = \alpha. \tag{3'}$$

Учитывая реакцию (2), мы должны вместо (1) написать:

$$X \leqslant N \leqslant Y. \tag{1'}$$

В том частном случае, когда весь беспорядок чисто биографического происхождения, мы имеем $X = N = Y$ и уравнение (3′) превращается в обычное лэнгмюровское уравнение равновесия:

$$\frac{(Y - N_B) N_G}{N_B} = \alpha. \tag{5}$$

§ 3. Возникновение и исчезновение адсорбционных центров

Дефекты A, служащие адсорбционными центрами, участвуют не только в реакции адсорбции и десорбции (2), но и в ряде других реакций, протекающих на поверхности параллельно с реакцией (2). Эти параллельные реакции могут быть разнообразны в зависимости от природы дефектов, присутствующих на поверхности. Игнорирование этих реакций означает возвращение к лэнгмюровской теории. Мы рассмотрим ниже два наиболее простых случая, когда дефекты A реагируют с другими дефектами поверхности по мономолекулярному или по бимолекулярному закону. Что касается дефектов B, то мы должны считать, что они участвуют только в реакции (2). Если бы мы признали за этими дефектами способность участвовать в других реакциях, то это обозначало бы переход к неоднородной поверхности и мы вышли бы за рамки нашей теории.

Представим себе, что наряду с дефектами A и B поверхность содержит дефекты еще третьего типа, которые мы обозначим через C и концентрацию которых при температуре T обозначим через N_C. Предположим, что дефекты C могут превращаться в дефекты A и обратно:

$$C \rightleftarrows A. \tag{6}$$

Будем считать, что превращение дефекта C в дефект A требует некоторой затраты энергии u.

Таким образом, дефекты A участвуют в двух параллельных реакциях (2) и (6). При равновесии к уравнению (5) надо прибавить уравнение

$$\frac{N_A}{N_C} = \beta, \qquad \text{где } \beta = \beta_0 e^{-\frac{u}{kT}}. \tag{7}$$

Мы имеем, очевидно: $Y = N_A + N_B + N_C$, $X = 0$, так что уравнение (7) можно переписать так:

$$\frac{N - N_B}{Y - N} = \beta. \qquad (7')$$

Из двух уравнений (3′) и (7′) могут быть определены два неизвестных: общее число адсорбционных центров N и число адсорбированных молекул N_B.

Рассмотрим пример мономолекулярного закона (6).

Предположим, что на поверхности кристалла размещены атомы посторонней примеси. Пусть Y — поверхностная концентрация таких атомов. При нагревании часть атомов примеси переходит из нормального в возбужденное состояние (электронное возбуждение). Обозначим через u энергию возбуждения. Будем считать, что адсорбционными центрами являются именно такие возбужденные атомы примеси. В соответствии с обозначениями, принятыми выше, обозначим через C атомы примеси, находящиеся в нормальном состоянии, через A — возбужденные атомы примеси, через B — атомы примеси, связанные с адсорбированными молекулами. Мы имеем две параллельно протекающие реакции (2) и (6). Условия равновесия выражаются уравнениями (3′) и (7′).

Рассмотрим другой возможный случай. Пусть наряду с дефектами A (свободные адсорбционные центры) и дефектами B (занятые адсорбционные центры) на поверхности кристалла присутствуют еще два сорта дефектов C и D, непосредственно не участвующих в адсорбции. Предположим, однако, что дефекты C способны диссоциировать, распадаясь на дефекты A и D. Пусть u — энергия диссоциации. Предположим, что имеет место и обратный процесс: рекомбинация дефектов A и D с образованием дефекта C.

Таким образом, имеет место реакция

$$C \rightleftarrows A + D, \qquad (8)$$

протекающая параллельно с реакцией (2). При равновесии к уравнению (3′) надо прибавить уравнение:

$$\frac{N_A \cdot N_D}{N_C} = \beta, \qquad \text{где } \beta = \beta_0 e^{-\frac{u}{kT}}. \qquad (9)$$

Мы имеем здесь: $Y = N_A + N_B + N_C$, $X = N_A + N_B + N_D$, так что уравнение (9) может быть переписано так:

$$\frac{(N - N_B)(N - X)}{(Y - N)} = \beta. \qquad (9')$$

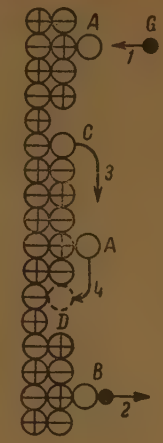
Из уравнений (3′) и (9′) определяются неизвестные N и N_B.

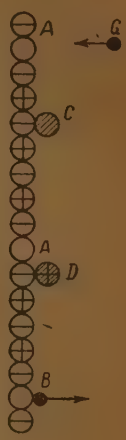
В рассматриваемом здесь случае бимолекулярной рекации (8), так же как и в случае мономолекулярной реакции (6), адсорбционные центры A «рождаются» из дефектов C. При нагревании число дефектов A растет за счет исчезновения дефектов C. Таким образом, реакции (6) или (8) являются источниками теплового беспорядка на поверхности кристалла.

Рассмотрим пример бимолекулярного закона (8).

Предположим, что мы имеем дело с гетерополярным кристаллом, построенным из ионов M^+ и R^-, в котором стехиометрическое соотношение до некоторой степени нарушено. Пусть для определенности мы имеем кристалл со стехиометрическим избытком металла. Будем считать, что на поверхности такого кристалла размещены «лишние» атомы металла M, которые на рис. 2 обозначены символом A. Эти «лишние» атомы можно трактовать как дефекты на поверхности кристалла. Пусть X — концентрация этих дефектов при $T = 0$. Будем считать, что адсорбцион-

ными центрами служат дефекты именно этого (и только этого) сорта. Адсорбционный центр, связанный с газовой молекулой, на рис. 2 обозначен символом B. Реакция адсорбции и десорбции схематически изображена на рис. 2 стрелками *1* и *2* соответственно. Предположим, кроме того, что в поверхностном слое кристалла содержатся дефекты еще иного сорта: пустые металлоидные узлы. Заметим, что один из металлических ионов решетки, непосредственно соседних с таким пустым металлоидным узлом, обязан быть нейтрализованным (иначе говоря, должен содержать на себе лишний электрон). Дефекты такого сорта (пустой металлоидный узел, связанный с атомом металла) обозначены на рис. 2 символом C. Концентрацию таких дефектов при $T = 0$ мы обозначим через Z. Эти дефекты по нашему предположению не принимают непосредственного участия в адсорбции. Дефектами A и C обеспечивается стехиометрический избыток металла в поверхностном слое кристалла при $T = 0$.





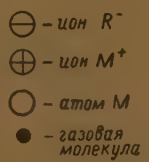


Рис. 2

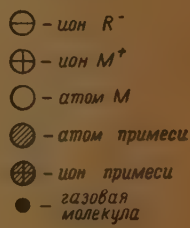


Рис. 3

При нагревании атомы металла, связанные с пустыми металлическими узлами, диссоциируют из поверхностного слоя на поверхность кристалла. В результате такой диссоциации в поверхностном слое остается пустой металлический узел, связанный с пустым металлоидным узлом (дефект D на рис. 2), а на поверхности кристалла появляется «лишний» металлический атом A. Иначе говоря, при нагревании дефект C распадается с образованием дефекта A и дефекта D. Эта реакция схематически изображена на рис. 2 стрелкой *3*. Одновременно вступает в игру обратный процесс: рекомбинация дефектов A и D, приводящая к образованию дефекта C. Эта реакция рекомбинации изображена на рис. 2 стрелкой *4*.

Равновесные концентрации дефектов A, B, C, D, соответствующие некоторой температуре T, связаны уравнениями (3) и (9) или, что то же самое, уравнениями (3′) и (9′). Здесь число X характеризует первоначальный (биографический) беспорядок на поверхности кристалла, а число $Y = X + Z$ характеризует степень нарушения стехиометрии в поверхностном слое кристалла. В частном случае дефекты C могут совсем отсутствовать ($Z = 0$). В этом случае весь беспорядок имеет чисто биографическое происхождение: число адсорбционных центров в этом случае не будет меняться с температурой (теория Лэнгмюра). В другом частном случае при $T = 0$ могут совсем отсутствовать дефекты типа A ($X = 0$). В этом случае адсорбционные центры A появляются на поверхности при нагревании исключительно за счет распада дефектов C. В этом случае весь беспорядок имеет чисто тепловое происхождение.

Рассмотрим другой пример бимолекулярного закона.

Предположим, что на поверхности ионного кристалла размещены атомы примеси. Концентрацию этих атомов обозначим через Z. Положим для определенности, что эти атомы сидят на отрицательных

ионах решетки, как это изображено на рис. 3. При нагревании возникает ионизация атомов примеси, возрастающая с температурой. На рис. 3 нейтральные атомы примеси обозначены символом C, а ионизованные — символом D. Электрон, ушедший с атома примеси, делается коллективной собственностью поверхностного слоя решетки (свободный электрон). Свободные электроны, концентрация которых возрастает с температурой, образуют электронный газ, обусловливающий электронную проводимость кристалла. Таким образом, атомы примеси являются резервуаром, из которого черпаются электроны проводимости. Появление свободного электрона в поверхностном слое решетки означает нейтрализацию одного из ионов M^+ поверхностного слоя. Перемещение электрона по поверхности означает перемещение нейтрального состояния M от одного иона M^+ к соседнему иону M^+. Будем считать, что адсорбционными центрами служат именно эти нейтрализованные металлические атомы решетки. На рис. 3 они обозначены символом A; адсорбционный центр, принявший на себя газовую молекулу и связанный с ней, обозначен символом B. Иначе говоря, адсорбционными центрами в нашей модели служат свободные электроны. (Представление об электронах проводимости, как об адсорбционных центрах, было высказано О. М. Тодесом.)

Процесс ионизации нейтрального атома примеси C можно трактовать как одновременное возникновение свободного электрона A и «дырки»* D, связанной с атомом примеси. Наряду с этим процессом имеет место обратный процесс нейтрализации иона примеси, представляющий собой рекомбинацию электрона с «дыркой». Условия равновесия выражаются уравнениями (3′) и (9′), в которых, однако, следует положить $X=0$ и $Y=Z$ (отсутствие биографического беспорядка). Действительно, число «дырок» равно общему числу электронов, переведенных в коллективизированное состояние. Эти коллективизированные электроны складываются из электронов, остающихся свободными, и из электронов, вступивших в связь с газовыми молекулами и тем самым, выпавших из игры. Мы имеем $N_D = N_A + N_B$, откуда следует $X = 0$ и $Y = Z$.

§ 4. Изотермы и дифференциальная теплота адсорбции при учете теплового беспорядка

Можно легко показать, что тепловой беспорядок, возникающий за счет мономолекулярной реакции (6), хотя и сказывается на кинетике адсорбции, но никак не отражается на адсорбционном равновесии. Таким образом, с точки зрения задачи о равновесии учет реакции (6) не представляет интереса. В этом параграфе мы ограничимся случаем, когда тепловой беспорядок описывается бимолекулярной реакцией (8). В этом случае равновесные концентрации N_B и $N = N_A + N_B$ определяются из уравнений (3′) и (9′). Мы перепишем эти уравнения так:

$$(N - N_B)\,N_G = \alpha N_B, \tag{10а}$$

$$(N - N_B)\,(N - X) = \beta\,(Y - N). \tag{10б}$$

Рассмотрим уравнение (10б). Решая это уравнение относительно N, получаем N, как функцию T и N_B:

$$N = \frac{1}{2}\left\{N_B - \beta + X + \sqrt{(N_B - \beta - X)^2 + 4Z\beta}\right\}. \tag{11}$$

Заметим, что если в этом выражении положить $Z = 0$, что означает пре-

* Термин «дырка» употребляется здесь в том же смысле, как и в теории полупроводников. «Дырка» означает отсутствие электрона.

небрежение тепловым беспорядком, то мы получим из (11): $N = X$, как и должно быть.

Зависимость N от N_B (при заданном $T = \text{const}$) схематически представлена на рис. 4, *а*. По мере заполнения поверхности адсорбированными молекулами (по мере роста N_B), общее число адсорбционных центров $N = N_A + N_B$ возрастает от некоторого минимального значения (при $N_B = 0$) до максимального значения $N = Y$ (при $N_B = Y$). В процессе адсорбции, таким образом, возникают дополнительные адсорбционные центры. По мере увеличения температуры точка A на рис. 4, *а* сдвигается вверх, в то время как точка B остается фиксированной. Семейство кривых $N = N(N_B)$, соответствующих различным значениям T, изображено на рис. 4, *б*. Кривые перенумерованы в порядке возрастания T. Кривая *1* соответствует предельному случаю $T = 0$; кривая *4* — другому предельному случаю $T = \infty$.

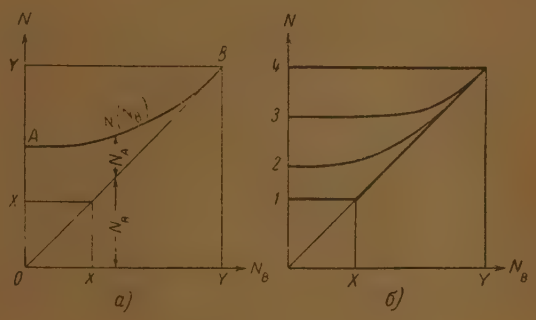


Рис. 4

Выведем уравнение для изотермы. С этой целью возвратимся к уравнению равновесия (10а). Подставляя в это уравнение выражения (4) и (11) и решая это уравнение относительно N_B, мы приходим к следующему выражению для изотермы:

$$N_B = \frac{\gamma p}{\gamma p + 1} \cdot \frac{1}{2} \left\{ X - (\gamma p + 1)\beta + \sqrt{[X + (\gamma p + 1)\beta]^2 + 4Z(\gamma p + 1)\beta} \right\}. \tag{12}$$

Здесь принято обозначение:

$$\gamma p = \frac{N_G}{\alpha} = \frac{p}{kT\alpha_0} e^{\frac{q}{kT}}.$$

Заметим, что при $p \to \infty$ (независимо от значения T) выражение (12) дает $N_B \to Y$ (насыщение).

Если пренебречь тепловым беспорядком по сравнению с биографическим, полагая $Z = 0$ (или, что то же самое, $X = Y$), то выражение (12) превращается в обычную лэнгмюровскую изотерму:

$$N = \frac{\gamma p}{\gamma p + 1} Y,$$

как и должно быть.

Если же, наоборот, пренебречь биографическим беспорядком по сравнению с тепловым, полагая $X = 0$, и считать при этом $Z = Y$ достаточно

большим, так что $Z = Y \gg \beta$, то формулу (12) можно аппроксимировать следующим образом:

а) в области «малых» давлений, при $\gamma p \ll 1 \ll \frac{Y}{\beta}$:

$$N_{\text{В}} = \sqrt{\beta Y} \cdot \gamma p; \tag{13а}$$

б) в области «средних» давлений, при $1 \ll \gamma p \ll \frac{Y}{\beta}$:

$$N_{\text{В}} = \sqrt{\beta Y} \cdot \sqrt{\gamma p}; \tag{13б}$$

в) в области «больших» давлений, при $1 \ll \frac{Y}{\beta} \ll \gamma p$:

$$N_{\text{В}} = Y. \tag{13в}$$

Мы получаем, таким образом, обычный закон Генри в начале изотермы, сменяющийся на среднем участке изотермы законом $N_{\text{В}} \sim \sqrt{p}$, который, в свою очередь, переходит в насыщение.

Заметим, что закон $N_{\text{В}} \sim \sqrt{p}$ в обычных теориях адсорбции может быть получен в случае неоднородной поверхности (экспоненциальная функция распределения) или в результате учета взаимодействия между адсорбированными молекулами, или, наконец, в предположении, что газовые молекулы диссоциируют при адсорбции. Обычно изотерма $N_{\text{В}} \sim \sqrt{p}$ рассматривается как свидетельство того, что имеет место одно из этих трех условий. У нас, однако, поверхность заведомо однородна (адсорбционные центры только одного сорта), взаимодействие адсорбированных молекул игнорируется и диссоциация газовых молекул отсутствует. Здесь закон $N_{\text{В}} \sim \sqrt{p}$ имеет совершенно иное происхождение: он обусловлен возрастанием числа адсорбционных центров, происходящим по мере заполнения поверхности, что в свою очередь является результатом учета теплового беспорядка.

Обратимся теперь к вычислению дифференциальной теплоты адсорбции Q. Для этого определим энергию W кристалла, имеющего на своей поверхности N адсорбционных центров, из которых $N_{\text{В}}$ центров заняты адсорбированными молекулами и $N_{\text{А}}$ центров свободны. Из общего числа N центров X центров имеет биографическое происхождение, а остальные $N - X$ центров имеют тепловое происхождение. Создание каждого теплового адсорбционного центра требует затраты энергии u; с другой стороны, при связывании каждой газовой молекулы с адсорбционным центром выделяется энергия q. Таким образом, мы будем иметь:

$$W = u(N - X) - qN_{\text{В}}.$$

Здесь за нуль энергии принята энергия системы при отсутствии адсорбированных молекул и при отсутствии теплового беспорядка на поверхности. Заметим, что выбор нулевой точки несуществен при вычислении Q.

Для дифференциальной теплоты адсорбции мы получаем:

$$Q = -\frac{dW}{dN_{\text{В}}} = q - u\frac{dN}{dN_{\text{В}}}.$$

Подставляя сюда (11), получим:

$$Q = q - \frac{u}{2}\left\{1 + \frac{N_{\text{В}} - (X + \beta)}{\sqrt{[N_{\text{В}} - (X + \beta)]^2 + 4Z\beta}}\right\}. \tag{14}$$

Если пренебречь тепловым беспорядком, полагая $Z = 0$, то выражение (14) дает $Q = q = \text{const}$, как и должно быть. Зависимость Q от $N_{\text{В}}$

появляется в результате учета теплового беспорядка и проявляется тем более резко, чем больше Z.

Кривая $Q = Q(N_B)$ схематически изображена на рис. 5. По мере заполнения поверхности Q падает от некоторого максимального значения $Q = Q_{max}$ при $N_B = 0$ до минимального значения $Q = Q_{min}$ при $N_B = Y$. Положение точек Q_{max} и Q_{min} на рис. 5 зависит от значения параметра Z. При уменьшении Z, т. е. по мере увеличения доли биографического беспорядка в общем беспорядке точки Q_{max} и Q_{min} на рис. 5 сдвигаются вверх, причем точка Q_{min} сдвигается быстрее, чем точка Q_{max}, так что кривая спрямляется. В пределе, при $Z = 0$ (чисто биографический беспорядок), мы имеем $Q_{max} = Q_{min} = q$.

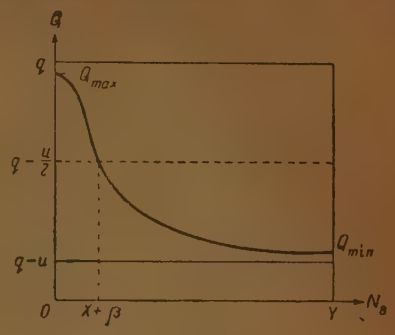


Рис. 5

Мы получаем падение дифференциальной теплоты с заполнением, хотя поверхность энергетически однородна и взаимодействие между адсорбированными молекулами отсутствует. Зависимость Q от N_B в рассматриваемом нами случае обусловлена тем, что общее число адсорбционных центров N не остается постоянным, а возрастает по мере увеличения N_B. Адсорбционные центры на поверхности кристалла здесь трактуются как своего рода плоский газ, концентрация которого возрастает вместе с возрастанием N_B, и изменение энергии которого учитывается при вычислении дифференциальной теплоты адсорбции.

В частности, если принять модель, рассмотренную нами в конце § 3, в которой адсорбционными центрами являются свободные электроны кристалла, то в этом случае в качестве «газа адсорбционных центров» мы имеем дело с электронным газом в кристалле. В этом случае наша картина совпадает с картиной Брегера и Жуховицкого [2], которые при вычислении дифференциальной теплоты адсорбции учитывали происходящее при адсорбции изменение энергии электронного газа в кристалле. Различие заключается в том, что Брегер и Жуховицкий рассматривали электронный газ в металле, а в нашей модели мы имеем дело с электронным газом в полупроводнике. В модели Брегера и Жуховицкого, так же как и в нашей модели, каждая адсорбируемая молекула связывается с поверхностью кристалла с помощью электрона решетки, так что при этом этот электрон выпадает из общего семейства свободных электронов. Таким образом, в модели Брегера и Жуховицкого свободные электроны кристалла трактуются как адсорбционные центры, так же как и в нашей модели.

§ 5. Влияние теплового беспорядка на кинетику адсорбции

Для скорости адсорбции мы имеем:

$$\frac{dN_B}{dt} = \alpha' N_G N_A - \alpha'' N_B, \tag{15}$$

где $\alpha''/\alpha' = \alpha$. Положим в этом уравнении $N_G N_A \gg \alpha N_B$, что означает пренебрежение десорбцией по сравнению с адсорбцией. Это условие имеет место при достаточно малом N_B или достаточно большом q. Принимая обозначение

$$k_0 = \alpha' N_G,$$

мы можем переписать уравнение (15) так:

$$\frac{dN_B}{dt} = k_0 N_A, \tag{16}$$

где N_A есть функция от N_B.

Предположим, что для адсорбционных центров соблюдается условие равновесия. Если тепловой беспорядок обусловлен бимолекулярной реакцией (8), то это условие равновесия выражается уравнением (9) или (9′), из которого мы получаем [см. (11)]:

$$N_A = \frac{1}{2}\{X - \beta - N_B + \sqrt{(X + \beta - N_B)^2 + 4Z\beta}\}. \tag{17}$$

Если же тепловой беспорядок описывается мономолекулярной реакцией (6), то условие равновесия выражается уравнением (7) или (7′), из которого получаем:

$$N_A = \frac{\beta}{1+\beta}(Y - N_B). \tag{18}$$

Подставляя (17) или (18) в (16), мы можем найти интересующую нас зависимость N_B от t для случая бимолекулярного и мономолекулярного закона соответственно. Рассмотрим оба эти случая.

Рассмотрим сперва случай, когда зависимость N_A от N_B дается выражением (17).

Если положить в (17) $Z = 0$ (или, что то же самое, $X = Y$), что означает пренебрежение тепловым беспорядком, то (17) дает: $N_A = Y - N_B$. В этом случае мы получаем обычную лэнгмюровскую кинетику:

$$\frac{N_B}{Y} = 1 - e^{-k_0 t}, \tag{19}$$

как и должно быть.

Если же, наоборот, пренебречь биографическим беспорядком, полагая в (17) $X = 0$ (или, что то же самое $Z = Y$), то в этом случае (17) принимает вид:

$$N_A = \frac{1}{2}\{\sqrt{(\beta - N_B)^2 + 4Y\beta} - (\beta + N_B)\}. \tag{17′}$$

Выражение (17′) значительно упрощается в двух крайних случаях: в случае достаточно «высоких» и в случае достаточно «низких» температур. Действительно, в области «высоких» температур, полагая $\beta \gg N_B$, мы имеем из (17′): $N_A = Y - N_B$, что вновь приводит нас к формуле (19). Отклонение от лэнгмюровской кинетики появляется в области достаточно «низких» температур. В этой области, если считать $\beta \ll N_B \frac{N_B}{Y}$, выражение (17′) принимает простой вид:

$$N_A = \beta\left(\frac{Y}{N_B} - 1\right). \tag{20}$$

Подставляя (20) в (16) и интегрируя уравнение (16), мы получаем:

$$\frac{N_B}{Y} + \ln\left(1 - \frac{N_B}{Y}\right) = -\frac{1}{2}at, \tag{21}$$

где принято обозначение:

$$a = 2\frac{k_0\beta}{Y} = 2\frac{k_0\beta_0}{Y}e^{-\frac{u}{kT}}.$$

При $N_B \ll Y$ (24) дает

$$\frac{N_B}{Y} = \sqrt{at}. \tag{22}$$

Обратимся теперь к случаю, когда зависимость N_A от N_B дается выражением (18). Подставляя (18) в (16) получим:

$$\frac{dN_B}{dt} = k_0 \frac{\beta}{1+\beta}(Y - N_B),$$

откуда, принимая обозначение

$$k = k_0 \frac{\beta}{1+\beta}, \tag{23}$$

получаем

$$\frac{N_B}{Y} = 1 - e^{-kt}. \tag{24}$$

В области достаточно высоких температур, когда $\beta \gg 1$, мы имеем согласно (23): $k = k_0$, и формула (24) совпадает с (19). В этом случае мы получаем лэнгмюровскую кинетику. В области достаточно низких температур, когда $\beta \ll 1$, мы имеем:

$$k = k_0 \beta_0 e^{-\frac{u}{kT}}. \tag{25}$$

В этом случае мы получаем кинетику, типичную для так называемой «активированной» адсорбции.

В теории активированной адсорбции происхождение формул (24)—(25) связывается обычно с наличием у поверхности кристалла потенциального барьера высоты u, пропускающего на поверхность кристалла только те газовые молекулы, кинетическая энергия которых в направлении, нормальном к поверхности, превышает u [3, 4]. У нас, однако, нет никакого потенциального барьера около поверхности кристалла, и формулы (24)—(25) имеют иное происхождение. Если в картине активационного потенциального барьера число газовых молекул, падающих на поверхность растет с температурой пропорционально множителю $e^{-\frac{u}{kT}}$, в то время как число адсорбционных центров, принимающих эти молекулы, остается постоянным, то в нашей картине, наоборот, число принимающих центров растет с температурой пропорционально множителю $e^{-\frac{u}{kT}}$, в то время как число падающих молекул практически остается постоянным.

Заметим, что теория активированной адсорбции может быть построена и без представления о потенциальном барьере. Действительно, предположим, что никакого потенциального барьера нет и что поверхность кристалла содержит на себе постоянное (не меняющееся с температурой) число адсорбционных центров, но при этом будем считать, что не все центры способны к адсорбции, а только те из них, которые находятся в возбужденном (активном) состоянии. Пусть u — энергия возбуждения (активации) адсорбционного центра. Адсорбция в этом случае, представляя собой реакцию соединения газовой молекулы с адсорбционным центром будет требовать энергии активации u. Мы имеем перенос на гетерогенный случай представлений, хорошо известных в химии гомогенных реакций. Эта картина в полной мере совпадает с нашей картиной, в которой адсорбция происходит без активации, но зато число адсорбционных центров не остается постоянным, а возрастает с температурой (тепловой беспорядок!). Действительно, в нашем случае, когда возникновение и исчезновение адсорбционных центров описывается мономолекулярным законом $C \rightleftarrows A$, рост числа центров с температурой можно трактовать, как пере-

вод адсорбционных центров из «пассивного» состояния С в «активное» состояние А. Такой перевод связан с затратой энергии u и может трактоваться как «возбуждение» адсорбционного центра. При такой трактовке общее число центров остается постоянным (не изменяется с температурой), однако число «активных» центров А, способных к адсорбции, увеличивается с нагреванием за счет уменьшения числа «пассивных» центров С, непосредственно не участвующих в адсорбции.

Автор выражает благодарность С. З. Рогинскому за ряд ценных замечаний, высказанных при обсуждении настоящей работы.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Отдел катализа и топохимии
Москва

Поступила
14.VII.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Ф. Волькенштейн, «Электропроводность полупроводников», гл. 1, Гостехиздат, 1947
2. А. Х. Брегер и А. А. Жуховицкий, Журн. физ. хим., 21, 423, 1947.
3. Lennard-Jones; Trans. Far. Soc., 28, 333, 1932
4. Ф. Ф. Волькенштейн, Журн. физ. хим., 21, 163, 1947,

О ПОВЕРХНОСТНОМ НАТЯЖЕНИИ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ВЗАИМНО РАСТВОРИМЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Я. Б. Зельдович

Приведем в соприкосновение две жидкости, смешивающиеся во всех отношениях, например, глицерин и воду. Очевидно, что состояние полного термодинамического равновесия будет достигнуто лишь тогда, когда эти две жидкости дадут однородный раствор. Установление такого равновесия достигается путем молекулярной диффузии.

Если налить одну жидкость поверх другой, то на границе раздела в процессе диффузии образуется переходный слой, в котором состав жидкости непрерывно меняется от чистой воды до чистого глицерина, так что в этом слое имеются смеси глицерин — вода любого состава. Толщина этого слоя x (а следовательно, и количество смеси каждого состава на единице поверхности слоя) растет пропорционально $\sqrt{Dt}$, где D коэффициент диффузии, а t — время, отсчитанное с момента начала диффузии: по закону Эйнштейна — Смолуховского, квадрат среднего пути, пройденного диффундирующими молекулами, линейно растет со временем.

С точки зрения термодинамики факт смешиваемости двух жидкостей означает, что свободная энергия любой смеси меньше суммы свободных энергий отдельных компонент смеси, взятых в тех количествах, в которых они входят в смесь. Образование из двух чистых жидкостей переходного слоя смеси переменного состава сопровождается уменьшением свободной энергии системы. Чем больше поверхность раздела, тем меньше свободная энергия системы. В этом смысле часто говорят о том, что граница раздела смешивающихся жидкостей имеет отрицательное поверхностное натяжение, что этой границе можно приписать отрицательную свободную энергию.

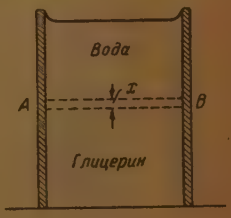


Рис. 1

Однако в действительности, если рассматривать более детально изменение свободной энергии системы при изменении площади границы раздела двух жидкостей, то окажется, что представление об отрицательном поверхностном натяжении неправильно. Для наглядности представим себе прямоугольный сосуд, показанный на рис. 1 в разрезе, с подвижными боковыми стенками. Передвигая боковые стенки, мы меняем длину AB и пропорционально меняем площадь границы раздела вода — глицерин.

Мы отвлекаемся от изменения высоты столба жидкости и соответствующего изменения потенциальной энергии жидкости в поле тяжести, а также от изменения свободной поверхности воды и поверхностей соприкосновения воды и глицерина со стенками и дном.

В принципе с помощью гибких боковых стенок, изгибаемых соответствующим способом, можно произвести изменение площади раздела AB, не изменяя всех остальных величин. Нас интересует только изменение свободной энергии F, зависящей от изменения AB.

Пусть в течение какого-то времени t_1 шел процесс диффузии при постоянной площади S_1 и образовались соответствующая толщина слоя $x_1 = \sqrt{Dt_1}$ и количество смеси, равное $M = \rho S_1 \sqrt{Dt_1}$, где ρ — плот-

ность жидкости; все формулы даем по порядку величины, без численных множителей. Уменьшение свободной энергии системы F пропорционально количеству смеси M,

$$F = F_0 - \alpha M,$$

где α — положительный коэффициент.

Быстро увеличим поверхность до S_2, $S_2 > S_1$. Непосредственно в момент увеличения поверхности количество смеси не изменится, слой растянется так, что его толщина уменьшится обратно пропорционально увеличению поверхности

$$x_1' = x_1 \frac{S_1}{S_2}.$$

В момент t_2, через время $t_2 - t_1$, после того как мы в момент t_1 увеличили поверхность:

$$x_2^2 = x_1'^2 + D(t_2 - t_1) = Dt_1 \frac{S_1^2}{S_2^2} + D(t_2 - t_1).$$

Легко убедиться в том, что благодаря увеличению поверхности M

$$M(t_2) = \rho S_2 x_2$$

окажется больше, чем $\rho S_1 \sqrt{Dt_2}$, т. е. больше, чем если бы поверхность не менялась и оставалась равной S_1. Однако это увеличение M и соответствующее уменьшение свободной энергии системы произошло не в момент увеличения поверхности, а позже, в процессе необратимой диффузии после увеличения поверхности. Поэтому уменьшение F, являющееся косвенным следствием увеличения S, не может быть превращено в механическую энергию стенок; отрицательная величина

$$\left.\frac{\partial F}{\partial S}\right|_{t=t_2}$$

(зависящая от момента t_2!) не может рассматриваться как отрицательное поверхностное натяжение, т. е. как сила, приложенная к стенкам в направлении, способствующем увеличению S.

Еще убедительнее рассмотрение уменьшения поверхности: если S_1 уменьшается до S_3, то слой утолщается с постоянным M. В момент изменения поверхности F не увеличивается, так же как и в последующие моменты. При меньшей поверхности S_3 F продолжает уменьшаться в ходе диффузии, хотя уменьшается и медленнее, чем при $S = S_1$. На рис. 2 схематически представлены кривые F: для $S = \text{const}$ F_1 и двух случаев изменения F в сторону увеличения F_2 и уменьшения F_3. Если бы мы действительно имели дело с отрицательным поверхностным натяжением, то, уменьшая поверхность, мы произвели бы работу против отрицательного поверхностного натяжения и должны были бы увеличить свободную энергию системы, кривая F_3 должна была бы иметь подскок вверх, показанный на рис. 2 пунктиром. На самом деле, очевидно, что сжатие слоя не может вызвать обратного разделения смеси уменьшения M, так что подскок невозможен.

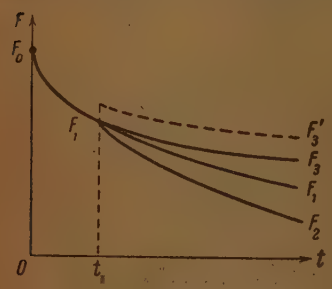


Рис. 2

По существу неправильность концепции отрицательного поверхностного натяжения видна уже из того факта, что образование смеси происходит в согласии с обычными законами диффузии, со скоростью того же порядка, что и взаимная диффузия и растворение двух жидкостей, неполностью смешиваемых, но частично растворимых, например, вода — бензол и т. п.

Понятое буквально, отрицательное поверхностное натяжение должно было бы привести к самопроизвольному искривлению и дроблению поверхности раздела в случае полностью смешивающихся жидкостей и соответствующему ускорению образования смеси.

Рассмотренные соотношения натяжения и свободной энергии можно пояснить грубым примером. Представим себе резервуар с водой, из которого вода вытекает через кран. Чем шире открыт кран, тем больше воды вытекает в единицу времени, тем быстрее уменьшается потенциальная энергия воды, тем меньше потенциальная энергия воды в данный момент. Однако отсюда нельзя сделать вывод, что вода действует на кран в направлении его открывания, что при открывании крана вода производит работу, а для закрывания крана нужно затратить работу: очевидно, что, например, для крана, выполненного в виде клапана, справедливо обратное.

В этом примере уменьшение энергии при вытекании воды подобно уменьшению свободной энергии смеси в процессе диффузии, открытие крана подобно величине поверхности раздела, на которой идет диффузия, сила, действующая на кран, подобна поверхностному натяжению.

Невозможность непосредственно получить силу (поверхностного натяжения), рассматривая изменение за некоторое время потенциальной энергии (свободной энергии жидкостей), характерно для нестационарной системы, в которой идут необратимые процессы вытекания жидкости (образования смеси путем диффузии).

Так же как в примере с краном, для того чтобы найти действительную силу, т. е. поверхностное натяжение, необходимы более тонкие соображения, необходимо привлечение других факторов, кроме уменьшения свободной энергии при образовании смеси.

В дальнейшем будем рассматривать изменения поверхности достаточно быстрые для того, чтобы за это время диффузия не успевала вызвать заметное изменение количества смеси в слое на границе раздела, так что зависящее от диффузии (от изменения M) необратимое изменение F пренебрежимо мало. При данном M, в пределе при стремящемся к нулю коэффициенте диффузии система, хотя и не равновесна, но «заморожена» относительно процесса, приводящего к равновесию. Как известно, в такой системе возможны обратимые процессы, и к ней можно применять термодинамические соотношения. Классический пример такого рода — смесь $2H_2 + O_2$, к которой применимы все газовые законы, адиабата Пуассона и т. п. при тех температурах, при которых реакция соединения $2H_2 + O_2$ и H_2O, относительно которой система неравновесна, идет с достаточно малой скоростью.

В теории поверхностного натяжения вблизи критической точки принимают, что в слое, разделяющем две фазы, в котором происходит на малой длине быстрое изменение состояния вещества, удельная свободная энергия f единицы массы зависит не только от ее состояния, но благодаря силам взаимодействия и от состояния ближайших слоев.

Формально это выражается так, что f зависит не только от плотности ρ, но и от градиента плотности $\operatorname{grad} \rho$, характеризующего состояние соседних точек в случае критической точки жидкость — газ однородного вещества. Из симметрии

$$f = f_0(\rho) + a^2 (\operatorname{grad} \rho)^2.$$

В случае двух жидкостей состояние каждой точки характеризуем составом C,

$$f = f_0(c) + a^2\left(\frac{dC}{dx}\right)^2. \qquad (1)$$

Если жидкости неполностью смешиваются и в равновесии дают две фазы $C = C_1$ и $C = C_2$, то $f(c)$ имеет максимум при промежуточных значениях $C_1 < C < C_2$. В слое на границе раздела происходит непрерывное изменение. Потребовав минимум F, т. е. минимум $\int f dx$, получим с помощью выписанного выражения f вполне определенное распределение $c(x)$ в слое и определенную толщину слоя x_0; при большой толщине слоя возрастает пропорционально x_0 член $\int f_0(c)dx$, при малой толщине $\left(\frac{dc}{dx}\right)$ возрастает, как $\frac{1}{x_0}$, так что $a^2\left(\frac{dc}{dx}\right)^2 \sim \frac{1}{x_0^2}$ и соответствующий член в F, т. е. $\int a^2\left(\frac{dc}{dx}\right)^2 dx$ растет, как $\frac{1}{x_0}$. Из условия минимума F, зависящего от x_0 как

$$F = F_0 + \left(A_1 x_0 + \frac{A_2}{x_0}\right)S,$$

и получается определенная равновесная толщина слоя x_0 и соответствующее поверхностное натяжение:

$$x_0 = \sqrt{\frac{A_2}{A_1}} \qquad \sigma = \frac{dF}{dS} = 2\sqrt{A_1 A_2}. \qquad (2)$$

Как известно, теория эта приводит к правильному предельному закону изменения поверхностного натяжения вблизи критической температуры,

$$\sigma \sim a(T_k - T)^{3/2}.$$

Обратимся к рассматриваемому нами случаю полностью смешивающихся жидкостей. В этом случае f имеет минимум при промежуточных x_0, так что выражение (1) приведет к

$$F = F_0 + \left(-A_1 x_0 + \frac{A_2}{x_0}\right)S,$$

которое тем меньше, чем меньше слой. Действительно у смешивающихся жидкостей нет никакой равновесной толщины слоя, необратимый процесс диффузии неограниченно увеличивает толщину слоя x_0, причем увеличение x_0 сопровождается уменьшением F. При данном x_0

$$\left.\frac{\partial F}{\partial S}\right|_{x=\text{const}} = -A_1 x_0 + \frac{A_2}{x_0};$$

при больших x_0 эта величина отрицательна, однако ее нельзя рассматривать как поверхностное натяжение, так как физически увеличение S при постоянном x_0 сопровождается увеличением количества смеси M, $M = \rho S x_0$, для чего требуется процесс диффузии.

Согласно сказанному выше, рассмотрим изменение поверхности при выключенной диффузии и найдем таким образом изменение F, зависящее непосредственно от изменения поверхности S, а не от параллельно протекающего процесса диффузии. Без диффузии

$$M = \rho S x_0 = \text{const}; \qquad x_0 = \frac{M}{\rho S}; \qquad \frac{dx_0}{x_0} = -\frac{dS}{S}.$$

Подставляя

$$F = F_0 - \frac{A_1}{\rho}M + \frac{A_2 \rho S^2}{M},$$

$$\sigma_{\text{см}} = \left.\frac{dF}{dS}\right|_{M=\text{const}} = \frac{2A_2\rho S}{M} = \frac{2A_2}{x_0}. \qquad (3)$$

Последнюю величину мы и считаем равной поверхностному натяжению смешивающихся жидкостей $\sigma_{см}$.

Действительно, при постоянном M, т. е. при выключенной диффузии при увеличении поверхности происходит утоньшение слоя, градиент $\frac{dc}{dx}$ увеличивается так, что при учете зависимости F от $\frac{dc}{dx}F$ увеличивается; таким образом, увеличивая поверхность, мы совершаем работу против поверхностного натяжения $\sigma_{см}$, и эта работа идет на увеличение свободной энергии системы. При уменьшении поверхности слой утолщается, градиент уменьшается, F уменьшается и это, не зависящее от диффузии уменьшение F, действительно может превратиться в механическую энергию. Величина $\sigma_{см}$ формулы (3) действительно представляет собой настоящее, положительное поверхностное натяжение границы раздела двух смешивающихся жидкостей. Эта величина $\sigma_{см}$ может быть измерена как сила, действующая на такую часть прибора, движение которой сопровождается изменением площади границы раздела. В этом отношении $\sigma_{см}$ ничем не отличается от обычного поверхностного натяжения границы раздела двух нерастворимых жидкостей.

Более того, сравнение (3) и (2) показывает, что поверхностное натяжение $\sigma_{см}$ численно такое же, какое было бы у несмешивающихся жидкостей при равном значении A_2 и равной толщине слоя x_0. Величина A_2 одинаково положительна у смешивающихся и несмешивающихся пар жидкостей. Разница между ними проявляется в x_0. У несмешивающихся пар жидкостей x_0 имеет в данных условиях вполне определенное равновесное значение, вообще говоря, весьма малое. Только вблизи критической температуры T_k x_0 растет, но и вблизи T_k каждому значению T, $T < T_k$, отвечает определенное значение x_0. В случае смешивающихся жидкостей нет равновесного значения x_0, в процессе диффузии x_0 неограниченно растет пропорционально $\sqrt{t}$ — корню квадратному из времени контакта; поэтому у рассматриваемой нами границы раздела смешивающихся жидкостей поверхностное натяжение $\sigma_{см}$ не является физико-химической константой, характерной для данной пары жидкостей, а меняется в зависимости от времени контакта. Из (3) следует, что

$$\sigma_{см} \cong \frac{2A_2}{\sqrt{Dt}} \sim t^{-\frac{1}{2}},$$

поверхностное натяжение уменьшается с увеличением времени контакта.

Это обстоятельство затрудняет, но не делает невозможным экспериментальное определение $\sigma_{см}$. Однако из последней формулы следует, что экспериментально искать $\sigma_{см}$ следует на свежей поверхности с малым $\sigma_{см}$. Повидимому лучше всего было бы исследовать струю глицерина, вытекающего в резервуар с водой: в этом случае на определенном расстоянии от отверстия, из которого вытекает струя, всегда будет находиться поверхность, отвечающая определенному времени контакта, с определенным x_0 и $\sigma_{см}$. Самую величину $\sigma_{см}$ можно было бы искать, наблюдая капиллярные волны, устойчивость и тому подобные свойства границы струи и сравнивая их со свойствами струи несмешивающейся жидкости.

Выводы

Граница раздела смешивающихся жидкостей обладает положительным (т. е. того же знака, что и у несмешивающихся жидкостей) поверхностным натяжением.

Это поверхностное натяжение обратно пропорционально толщине слоя смеси, образовавшейся на границе раздела в процессе диффузии, и потому уменьшается со временем.

Академия Наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
10.X.1948

КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

VI. КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА НА СПЛАВАХ

В. А. Шушунов и К. Г. Федякова

В ранее опубликованных работах по кинетическому методу физико-химического анализа [1—3] было показано, что реакционная способность сплавов и смесей органических соединений в сильной степени зависит от их состава. В этих работах было установлено, что интерметаллические соединения обладают более высокой реакционной способностью по отношению к галоидалкилам, чем сплавы другого состава.

Данная работа была предпринята с целью установления зависимости между каталитической активностью сплавов и их составом. Мы остановились на исследовании бинарных сплавов потому, что они по своей структуре — наиболее простые смешанные катализаторы. При этом следует различать три типа бинарных металлических смешанных катализаторов: а) сплавы гомогенные, б) гетерогенные и в) сплавы, представляющие собою интерметаллические соединения. В нашей работе изучены два последних типа смешанных катализаторов, так как по исследованию каталитической способности гомогенных сплавов уже опубликован ряд работ советских и иностранных авторов [4—6].

А. СИСТЕМА Bi + Sn

Система висмут — олово является представителем большого класса бинарных металлических систем, в которых отсутствуют химические соединения. Образование твердых растворов в данном случае происходит в очень небольшом интервале концентраций.

Мы исследовали систему Bi + Sn кинетическим методом, изучив зависимость энергии активации каталитического разложения перекиси водорода от состава сплавов.

Методика эксперимента

Для проведения реакции мы пользовались пергидролем, в котором концентрация перекиси была равна 25%. Перед употреблением пергидроля мы нейтрализовали его гидроокисью бария. Выпавший осадок сернокислого бария отфильтровывался и для удаления избытка ионов бария через раствор H_2O_2 пропускалась струя углекислого газа. После повторного фильтрования пергидроль нагревался до 60° для удаления растворившейся двуокиси углерода. После охлаждения раствор H_2O_2 разбавлялся до нужной концентрации.

Для приготовления сплавов был взят висмут Кальбаума и олово отечественного производства; по данным химического анализа олово содержало 0,01% железа, 0,02% свинца и 0,17% сурьмы.

Сплавление металлов производилось в пирексовой пробирке при тщательном перемешивании расплава железной проволокой. Жидкий сплав выливался в железную изложницу, где он закристаллизовывался. После 24-часового отжига при температуре 130° из сплавов вытачивались цилиндры диаметром 20 мм и высотой 20 мм. Непосредственно перед опытом такой цилиндр шлифовался мелкой наждачной бумагой и тщательно промывался сначала дестиллированной водой, затем этиловым спиртом и, наконец, серным эфиром.

Схема применившейся для опыта установки изображена на рис. 1. Сплав, подготовленный как было описано выше, помещался в пробирку *1* так, чтобы он был полностью погружен в раствор перекиси водорода. Объем раствора H_2O_2 во всех опытах был равен 10 мл. Пробирка закрывалась пробкой со вставленной в нее стек-

лянной трубкой. При помощи каучуковой трубки пробирка соединялась с бюреткой *2*. Вся система проверялась на герметичность. Вслед за этим пробирка с раствором H_2O_2 и погруженным в нее сплавом помещалась в термостат *3*.

Реакция проводилась при постоянном давлении. Скорость выделения кислорода оценивалась по объему воды, вытеснявшейся из бюретки *2* в сосуд *4*.

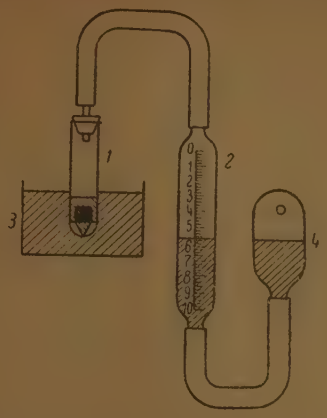


Рис. 1. Схема установки для каталитического разложения перекиси водорода. *1* — реакционный сосуд, *2* — бюретка, *3* — термостат, *4* — уравнительный сосуд

Специальные опыты показали, что энергичное перемешивание раствора заметно не сказывается на скорости разложения H_2O_2. Так, вращение цилиндра из сплава со скоростью 600 об/мин. не увеличивало скорости выделения кислорода. Этот результат объясняется тем, что пузырьки кислорода, выделяющиеся при реакции разложения перекиси водорода, достаточно хорошо перемешивают жидкость. Поэтому бо́льшая часть опытов производилась без принудительного перемешивания раствора.

Результаты эксперимента

До последнего времени считалось, что реакция разложения перекиси водорода подчиняется мономолекулярному закону только в случае ускорения ее мелкодисперсными металлами, если же катализатор представляет собой компактное тело, то полагали, что процесс лимитируется диффузией.

Мы проверили это предположение на примере реакции разложения H_2O_2 в водных растворах различной концентрации. Катализатором служил висмутовый диск. При этом оказалось, что скорость выделения кислорода хорошо описывается формулой для реакции первого порядка. На рис. 2 приведены начальные участки кинетических кривых распада перекиси водорода, катализируемого висмутом при 60°. Реакция, катализируемая оловом и бедными висмутом сплавами, через некоторое время после начала тормозится в результате образования плотной окисной пленки, которая сильно затрудняет доступ перекиси водорода к поверхности сплава. В первый момент, однако, окисная пленка мало мешает развитию химического процесса, что дает возможность и в этом случае по начальной скорости судить об интенсивности реакции.

Энергию активации процесса мы определили, изучив зависимость начальной скорости реакции от температуры, применяя в качестве катализаторов сплавы висмута с оловом различного состава.

Для примера на рис. 3 результаты наших опытов с чистым висмутом изображены в координатах $\lg w$ и $\frac{1}{T}$. Через экспериментальные точки проходит прямая *2*, по наклону которой легко найти значение энергии активации $E = 15\,600$ кал/мол. Такое высокое значение энергии активации еще раз показывает, что мы исследовали реакцию распада H_2O_2 в кинетической, а не в диффузионной области.

Мы проделали также ряд опытов с различными исходными концентрациями H_2O_2. Найденные нами значения энергии активации для растворов различной концентрации H_2O_2 сведены ниже в таблицу.

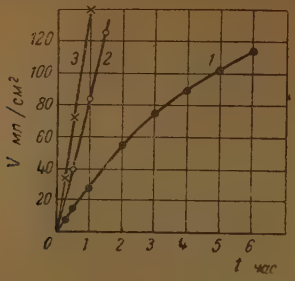


Рис. 2. Кинетика разложения растворов H_2O_2 на висмуте при 60° С. Кривая *1* соответствует реакции 5%, *2* — 15% и *3*—25% H_2O_2 в растворе

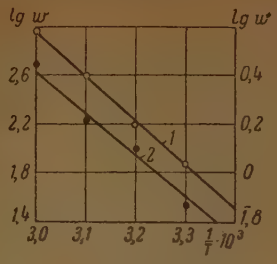


Рис. 3. Зависимость скорости разложения H_2O_2 от температуры на сурьме (прямая *1*, шкала справа) и висмуте (прямая *2*, шкала слева)

Как видно из таблицы, энергия активации распада перекиси водорода практически не зависит от концентрации H_2O_2 в растворе.

Энергия активации разложения H_2O_2, катализируемого висмутом, в растворах различной концентрации

Концентрация раствора H_2O_2 в %	Энергия активации в кал/мол
5	15 700
15	15 600
25	15 700

Была исследована зависимость энергии активации от состава сплава, катализирующего распад H_2O_2. Для этого мы проводили реакцию со

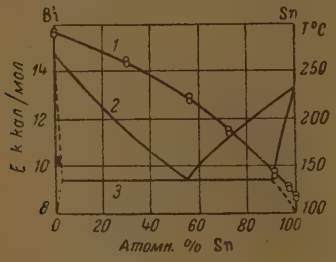


Рис. 4. Зависимость энергии активации разложения H_2O_2 от состава сплава Bi + Sn (кривая *1*, шкала слева). Для сравнения нанесены кривая ликвидуса *2* и кривая солидуса *3* той же системы (шкала справа)

сплавами различного состава и измеряли скорость выделения кислорода при четырех температурах: 30, 40, 50 и 60° С. По данным эксперимента мы строили графики в координатах $\lg w$ и $\frac{1}{T}$ для каждого сплава. Во всех случаях экспериментальные точки хорошо ложились на прямые, по наклону которых определялась энергия активации.

Энергия активации каталитического разложения H_2O_2 сильно зависит от состава сплава, как это видно на рис. 4, где на оси абсцисс отложен состав сплавов в атомных процентах, а на оси ординат — значения энергии активации. Из рисунка видно, что данные эксперимента ложатся на кривую, не имеющую сингулярных точек. Небольшие области на диаграмме состояний, отвечающие твердым растворам одного компонента в другом, не выделяются на кинетической диаграмме. Кроме того, в противоположность результатам исследования Капустинского и Шмелева [4] на нашей кинетической диаграмме совершенно не чувствуется сплав эвтектического состава, что полностью согласуется с основными положениями физико-химического анализа.

Б. СИСТЕМА Cd + Sb

Вторая система, изученная нами методом определения зависимости энергии активации от состава катализатора, характеризуется наличием одного устойчивого интерметаллического соединения, выделяющегося непосредственно из расплава. Кроме того, в изученном нами случае сплавов кадмия с сурьмой интерметаллическое соединение CdSb только в незначительной степени растворяет чистые металлы. При затвердевании расплавов образуется механическая смесь кристаллов CdSb с обоими компонентами.

Приступив к исследованию кинетическим методом простой системы с одним интерметаллическим соединением, мы надеялись получить на диаграмме энергия активации — состав сингулярную точку, отвечающую образованию CdSb.

Методика эксперимента

Металлы, применявшиеся для приготовления сплавов, содержали примеси в количестве не более 0,02%. Сплавление кадмия с мелкорастолченной сурьмой производилось в железном тигле при нагревании пламенем газовой горелки. После тщательного перемешивания железной проволокой расплав выливался в железную изложницу. Затем образцы сплавов с содержанием сурьмы менее 50 атомн.% отжигались в течение 24 час. при 250°, а образцы, более богатые сурьмой,— в течение того же времени при 400°.

В остальном методика эксперимента не отличалась от описанной в предыдущем разделе.

Результаты эксперимента

Кинетика разложения перекиси водорода, катализируемого сплавами сурьмы с кадмием, изучалась нами по скорости выделения кислорода.

На рис. 5 для примера изображено несколько кинетических кривых, характеризующих разложение H_2O_2 на сурьме при различных температурах. Реакция разложения H_2O_2 на сурьме идет по мономолекулярному закону. Энергию активации этой реакции легко определить, зная, что скорость возрастает при повышении температуры.

На рис. 3 результаты наших измерений изображены в координатах $\lg w$ и $\frac{1}{T}$. Через экспериментальные точки проходит прямая *1*, по наклону которой легко найти, что в этом случае энергия активации $E = 8200$ кал/мол.

Аналогичные опыты были поставлены с кадмием и с различными сплавами кадмия с сурьмой. Зависимость величины энергии активации разложения H_2O_2 от состава сплава, катализирующего эту реакцию, показана на рис. 6. На этом же рисунке для сравнения нанесены кривые ликвидуса и солидуса для системы Cd + Sb.

Кривая температуры плавления *3* с несомненностью указывает на образование в этой же системе химического соединения CdSb. Две эвтектики отвечают содержанию 7 и 58 атомн. % сурьмы в сплаве.

Кривые *1* и *2*, показывающие зависимость энергии активации распада H_2O_2 от состава сплавов, пересекаются в сингулярной точке, отвечающей образованию в сплаве интерметаллического соединения CdSb. Метастабильное соединение Cd_3Sb_2 не сказывается на нашей диаграмме, так как мы работали в области температур, где Cd_3Sb_2 распадается.

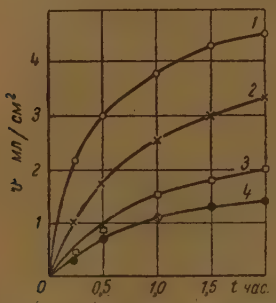


Рис. 5. Кинетика разложения H_2O_2 на сурьме. Кривые сняты: *1* при 60°, *2* при 50°, *3* при 40° и *4* при 30° С

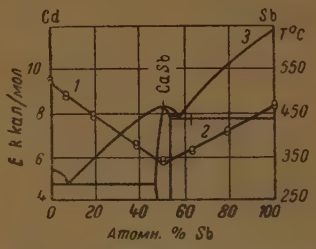


Рис. 6. Зависимость энергии активации разложения H_2O_2 от состава сплава Cd + Sb (кривые *1* и *2*, шкала слева). Для сравнения нанесена кривая солидуса *3* той же системы (шкала справа)

В данном случае, так же как и в случае сплавов Bi + Sn, эвтектики не проявляются на кривой, представляющей зависимость энергии активации от состава сплавов.

Как показывает исследование систем Bi + Sn и Cd + Sb, кинетический метод физико-химического анализа позволяет сделать заключение об образовании в системе интерметаллических соединений. Если бинарная система представляет собой ряд твердых растворов или гетерогенных сплавов, то энергия активации каталитических реакций монотонно изменяется с составом сплава. Если же в системе образуется интерметаллическое соединение, то на физико-химической диаграмме зависимости энергии активации от состава наблюдается сингулярная точка.

В исследованном нами случае интерметаллическое соединение CdSb обладает максимальной каталитической активностью и характеризуется минимальной энергией активации.

Выводы

1. Установлено, что разложение перекиси водорода, катализируемое компактными металлами Bi, Cd, Sb и Sn, а также их сплавами, подчиняется закону мономолекулярной реакции.

2. Энергия активации распада H_2O_2 на сплавах Bi + Sn монотонно понижается с ростом концентрации Sn в сплавах. Эвтектика не выделяется на кривой энергия активации — состава катализатора.

3. Показано, что устойчивое в условиях проведения опытов интерметаллическое соединение CdSb обладает максимальной каталитической активностью и характеризуется минимальной энергией активации. На кривой энергия активации — состав этому соединению соответствует сингулярная точка.

Горьковский гос. университет
Научно-исследовательский институт химии
Горький

Поступила
26.XI.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Авраменко, М. И. Гербер, М. Б. Нейман и В. А. Шушунов, Журн. физ. хим., **20**, 1347, 1946.
2. М. Б. Нейман и В. А. Шушунов, Журн. физ. хим., **22**, 145, 1948.
3. В. А. Шушунов и З. И. Зоузолкова, Журн. физ. хим., **22**, 167, 1948.
4. А. Ф. Капустинский и Б. А. Шмелев, Изв. АН СССР, ОХН, **5**, 611 1940.
5. G. Rienäcker, Z. Elektrochem., **47**, 11, 805, 1941; Z. anorg. u. allg. Chem., **227**, 253, 1936; **248**, 45, 1941.
6. Rienäcker u. E. A. Bommer, Z. anorg. u. allg. Chem., **242**, 321, 1939.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЕЛ ПЕРЕНОСА КАТИОНА И АНИОНА В ЧИСТОЙ РАСПЛАВЛЕННОЙ СОЛИ

С. Карпачев и С. Пальгуев

Определения чисел переноса аниона и катиона в чистых расплавленных солях до сих пор не производились. Известные нам работы по определению чисел переноса в расплавленных солях относятся не к чистым солям, а к смесям расплавленных солей. Изучение чистых расплавленных солей, как нам кажется, представляет большой интерес с точки зрения выяснения механизма движения иона внутри расплавленной соли.

В 1938 г. появилась работа Ю. В. Баймакова и С. П. Самусенко [1]. Авторы этой работы, подвергая справедливой критике различные методы определения чисел переноса в расплавленных солях, выбирают метод, дающий наиболее правильные результаты в случае расплавленных солей. Измерительный сосуд, предлагаемый указанными авторами, состоит из катодного и анодного пространств и среднего отделения. Все эти отделения соединяются между собой трубками, диаметр которых для расплавленных солей с удельным электрическим сопротивлением около 1 Ω см составляет примерно 3 миллиметра. Сравнительно большой диаметр соединительных каналов принят авторами из соображений исключения явления электроэндосмоса.

О числах переноса судили в основном по изменению состава анолита и католита в процессе электролиза. Подобный способ определения чисел переноса не применим к чистым расплавленным солям, в которых, конечно, не может итти речь о каких-либо концентрационных изменениях.

Таким образом единственный метод, который по данным Ю. Баймакова и С. Самусенко может дать удовлетворительные результаты, оказывается не применимым при изучении чисел переноса в чистых расплавленных солях.

В случае чистых расплавленных солей анодное и катодное пространства должны отделяться друг от друга или от среднего сосуда тонкими капиллярами или соответствующими пористыми диафрагмами, так как в данном случае числа переноса могут быть определены только по изменению при электролизе количеств соли в анодном и катодном пространствах. Последнее обстоятельство и заставляет прибегать к тонким капиллярам или диафрагмам, с тем чтобы существенно затруднить перетекание расплавленной соли под действием разности уровней из одного отделения сосуда в другое.

Использование же капилляров и диафрагм может быть связано с явлениями электроэндосмоса, наличие которых, конечно, обусловит соответствующую ошибку в определении чисел переноса, величину которой в настоящее время невозможно оценить. Таким образом, экспериментального метода для определения чисел переноса в чистых расплавленных солях в 1938 г. еще не было. Судя по той литературе, которая имелась в нашем распоряжении, десять лет, протекшие с 1938 г., не принесли ничего нового в этом отношении.

А. М. Моносзоном была высказана идея об использовании радиоактивных изотопов для определения чисел переноса в чистых расплавленных солях.

Количественное рассмотрение этого вопроса, выполненное нами, показало, что радиоактивные изотопы можно с успехом использовать для определения чисел переноса в чистых расплавленных солях.

Начать работу по определению чисел переноса в чистых расплавленных солях мы решили с хлорида свинца. Хлористый свинец был выбран нами прежде всего потому, что существует радиоактивный изотоп свинца с атомным весом 210 и периодом полураспада 22 года, так называемый RaD, легко получаемый в результате естественного процесса радиоактивного распада эманации радия.

Преимуществом указанного радиоактивного изотопа свинца является также и то, что в процессе своего распада этот изотоп дает наряду с электронами и γ-излучение. Последнее обстоятельство облегчает, как это будет видно из дальнейшего изложения, конструирование аппаратуры для количественного определения интенсивности излучения.

Для того чтобы получить более надежные данные, мы решили произвести определение чисел переноса в расплавленном хлориде свинца различными способами. В первом цикле экспериментов применялись пористые диафрагмы для отделения анодного и катодного пространств. В этом случае полученные нами значения чисел переноса аниона и катиона будут правильны при условии отсутствия электроэндосмоса или в том случае, если им можно пренебречь. Как будет видно из дальнейшего, это близко к действительности, т. е. значения чисел переноса, полученные в первом цикле экспериментов, достаточно правильны.

Во втором цикле экспериментов использование разделительных пористых диафрагм сочеталось с применением радиоактивного изотопа свинца.

Наконец, в третьем цикле экспериментов также применялся радиоактивный изотоп свинца, но разделительные диафрагмы отсутствовали, причем анодное и катодное пространства соединялись со средней частью сосуда, в котором производились измерения, при помощи достаточно широких трубок.

Определение чисел переноса без использования радиоактивного изотопа

Опыты по определению чисел переноса производились в сосуде, который изображен на рис. 1.

Сосуд изготовлялся из тугоплавкого стекла.

Пористая диаграмма изготовлялась из специально обработанного асбеста.

Измельченный асбест обрабатывался горячими кислотами, тщательно промывался дестиллированной водой и затем прокаливался.

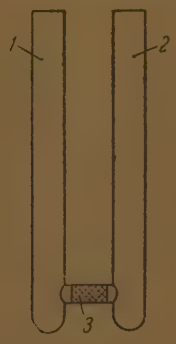


Рис. 1. *1* — катодное отделение; *2* — анодное отделение; *3* — пористая диафрагма диаметром 0,7—0,9 см

Асбест, обработанный таким образом, запрессовывался в трубки, диаметром 0,7—0,9 см, которые шли после этого на изготовление прибора.

При этом определялся вес асбеста, израсходованного на формирование диафрагмы. Толщина диафрагмы составляла 2,5—3,0 см. Эта толщина была подобрана таким образом, чтобы под действием разности уровней, возникающей при электролизе, за время опыта заметное количество расплавленной соли не могло перетечь из одного отделения в другое. В связи с изложенным можно было считать, что во время опыта перетекание жидкости под действием разности уровней из анодного пространства в катодное не имело места.

Опыты проводились следующим образом.

Стеклянный сосуд после его взвешивания помещался в электрическую печь, где и нагревался до температуры, при которой велся опыт. По достижении заданной температуры в катодное пространство постепенно добавлялось отвешенное количество хлористого свинца последний расплавлялся и пропитывал диафрагму.

После полного пропитывания диафрагмы хлоридом свинца, что легко можно было установить визуально, отвешенное количество хлористого свинца добавлялось в анодное, пространство. Количества хлористого свинца, добавляемые в катодное и анодное пространства, подбирались таким образом, чтобы жидкость в обоих пространствах находилась примерно на одном уровне.

В качестве анода и катода использовались тонкие угольные стержни, предварительно долгое время находившиеся в расплавленном хлориде свинца, вследствие чего, впитывание расплавленной соли в угольные электроды во время опытов не имело места. Выделение на аноде газообразного хлора вызывало некоторую возгонку соли из анодного пространства. В связи с этим в результате измерений вводилась соответствующая поправка; она определялась как разность весов сосуда и электролита до и после опыта, причем к весу после опыта добавлялся вес выделившегося хлора, который определялся по количеству пропущенного через сосуд электричества; последнее во всех опытах определялось по времени и показаниям амперметра с ценой деления 0,82А, который проверялся по серебряному кулонометру.

Поправка на испарение соли обычно составляла около 25% от изменения веса анолита. Правильность определения поправки на испарение соли подтверждается результатами опытов в том же сосуде, но со свинцовыми электродами. В этом случае не было разности в весах до и после опыта. Подвод тока к жидким свинцовым электродам осуществлялся при помощи вольфрамовых проволок, впаянных в прибор так, чтобы из стекла выставлялся только кончик вольфрамовой проволоки. Это обеспечивало контакт вольфрама только с жидким металлическим свинцом.

В опытах со свинцовыми электродами можно было определить только число переноса аниона. Как будет видно из приводимой ниже таблицы, результаты, полученные с угольными и свинцовыми электродами, дают хорошее совпадение.

Электролиз обычно велся в течение 2 час. Источником тока служила аккумуляторная батарея, поэтому сила тока на всем протяжении опыта держалась достаточно постоянной. Благодаря этому количество пропущенного электричества и определялось так, как указывалось выше. Количество электричества, пропускаемое через сосуд, в различных опытах было несколько различным. После окончания

Таблица 1

№ опыта	Количество пропущен. электричества в кулонах	Изменение веса католита в г	Изменение веса анолита в г	Число переноса катиона	Число переноса аниона	Сумма чисел переноса	Примечание
1	7260	7,99	2,44	0,23	0,76	0,99	Темпер. 520 °С эл-ды угольные
2	7200	8,30	1,95	0,19	0,80	0,99	Темпер. 520 °С эл-ды угольные
3	7200	8,17	2,22	0,21	0,79	1,00	Темпер. 520 °С эл-ды угольные
4	7200	8,28	2,12	0,20	0,80	1,00	Темпер. 600 °С эл-ды угольные
5	7200	7,47	2,94	0,28	0,72	1,00	Темпер. 680 °С эл-ды угольные
6	7200	8,59	1,76	0,17	0,83	1,00	Темпер. 680 °С эл-ды угольные
7	7920	8,30	8,28	—	0,72	—	Темпер. 520 °С эл-ды свинцовые
8	7200	8,27	8,27	—	0,80	—	Темпер. 520 °С эл-ды свинцовые
9	7200	8,36	8,37	—	0,81	—	Темпер. 520 °С эл-ды свинцовые

опыта электроды удалялись из сосуда; сосуд вынимался из печи и охлаждался на воздухе, взвешивался, затем сосуд разбивался и взвешивалось содержимое анодного и катодного пространств; при этом католит или анолит (в зависимости от того, с какой стороны пропитывалась диафрагма) взвешивался с диафрагмой. Вес асбеста, который был нам известен, вычитался из веса католита или анолита.

Таким образом мы получили вес анолита и католита после опыта. До опыта их веса были известны. На основе этих данных и подсчитывались числа переноса катиона и аниона. Следует заметить, что при этом подсчете явлением электроэндосмоса мы пренебрегли, что, как показали наши исследования, о которых речь будет несколько ниже, вполне допустимо.

Среднее значение для числа переноса катиона получается 0,21, а для числа переноса аниона — 0,78.

Определение чисел переноса с использованием радиоактивного изотопа свинца

Опыты производились в сосудах из тугоплавкого стекла, которые отличались от сосуда, изображенного на рис. 1 тем, что они имели среднее отделение. Это среднее отделение соединялось с анодным и катодным отделениями соединительными трубками такого же диаметра, как и прежде. Внутри каждой соединительной трубки находилась такая же диафрагма.

Хлористый свинец с примесью хлорида, приготовленного из радиоактивного изотопа свинца, обычно добавлялся в анолит. В процессе электролиза в среднем колене, за счет перемещения ионов свинца, возникает радиоактивность. Измерив интенсивность излучения анолита и электролита из среднего отделения до и после опыта, можно определить число переноса катиона. Пропитывание пористой диафрагмы всегда производилось радиоактивным электролитом. Расчетные формулы весьма просты и они могут быть получены следующим образом.

Совершенно очевидно, что

$$dC_{\text{г}} = \frac{dG}{V}, \tag{1}$$

где $dC_{\text{г}}$ — изменение концентрации радиоактивного вещества в среднем отделении, обусловленное протеканием через прибор количества электричества df (за единицу количества электричества принята константа Фарадея); dG — соответствующее изменение количества радиоактивного вещества в среднем отделении: V — объем расплавленной соли в среднем отделении, который на протяжении опыта был постоянной величиной.

Очевидно, что

$$dG = n_k \frac{C_{\text{г}}^{\circ}}{c} \cdot df + C_{\text{г}}^{\circ} v' \cdot df \tag{2}$$

здесь n_k — число переноса катиона, $C_{\text{г}}^{\circ}$ — концентрация радиоактивного вещества в анолите, которая, как показывает опыт, в каждом эксперименте величина постоянная (ниже вопрос о постоянстве величины $C_{\text{г}}^{\circ}$ будет обсужден особо); c — концентрация хлористого свинца в расплавленном хлориде свинца; v' — объем расплавленного хлористого свинца, перетекающий из анолита в среднее отделение в процессе электроэндосмоса и приходящийся на единицу количества электричества Фарадея.

Подставив в (1) вместо величины dG ее значение, получим:

$$dC_{\text{г}} = \frac{C_{\text{г}}^{\circ}}{V} (n_k \cdot v + v') \, df.$$

Величину c мы заменили на $\frac{1}{v}$, где v — объем одного моля расплавленного хлористого свинца при температуре наших опытов.

После интегрирования окончательно получим:

$$n_k = \frac{C_{\text{г}} \cdot V}{C_{\text{г}}^{\circ} \cdot f \cdot v} - \frac{v'}{v}. \tag{3}$$

Здесь $C_г$ — концентрация радиоактивного вещества в среднем отделении после электролиза. Величины $C_г$ и $C_г^0$ можно заменить пропорциональными им интенсивностями излучения; последние могут быть измерены тем или другим способом.

Строго говоря, одного уравнения (3) недостаточно для того, чтобы определить число переноса катиона, так как в него входит вторая неизвестная величина, связанная с электроэндосмосом.

Однако в приводимых ниже опытах расчеты производились по уравнению (3) без учета члена $\frac{v'}{v}$. В обсуждении результатов этой серии опытов вопрос об отбрасывании члена $\frac{v'}{v}$ будет рассмотрен подробнее.

В одном из опытов радиоактивный хлорид свинца добавлялся не в анолит, как обычно, а в среднее отделение. В этом случае после опыта определялась радиоактивность католита и электролита в среднем отделении. Знание каждой из этих величин и начальной радиоактивности позволяло определить число переноса катиона.

Интенсивность излучения измерялась при помощи счетчика Гейгера. Нами снималась характеристика счетчика и вся работа велась на участке характеристики, где показания счетчика почти не зависят от напряжения.

Препарат для измерения интенсивности излучения подготовлялся следующим образом. Материал, интенсивность излучения которого измерялась, предварительно тщательно растирался в фарфоровой ступке и затем насыпался в специальное устройство, изготовленное из латуни в виде параллелепипеда, верхняя грань которого имела цилиндрический вырез. В средней части этого выреза имелось углубление (тоже в форме параллелепипеда), куда под определенным давлением запрессовывался исследуемый порошок.

В цилиндрический же вырез вкладывался собственно счетчик. Так как наш счетчик был стеклянным, то мы измеряли интенсивность только γ-излучения.

Для наших целей этого было вполне достаточно. Многократное высыпание одного и того же порошка и обратная его запрессовка не меняли показаний счетчика. Обычно для определения интенсивности излучения бралась часть от радиоактивного хлорида свинца. Эта часть отбиралась по обычным методам взятия пробы. Различные пробы, взятые из одной и той же массы хлористого свинца, всегда давали одну и ту же интенсивность излучения.

Показания нумератора счетчика записывались за промежутки в 20 мин. Таких определений производилось обычно от 3 до 9, из них бралось среднее. Эти средние значения и брались для расчета как величины, пропорциональные интенсивности излучения и концентрации радиоактивных ионов свинца. О точности работы счетчика можно судить по данным табл. 2, где приведены результаты определений с помощью нашего счетчика интенсивности космического излучения или «фона». При определении интенсивности излучения хлористого свинца из показаний нумератора счетчика вычитался «фон».

Таблица 2

№ опытов	Показания нумератора			Среднее значение из трех определений
1	359,4	390,8	346,4	365,6
2	367,2	362,0	354,2	361,2
3	366,4	361,8	364,4	364,2
4	356,8	360,4	363,4	360,2
5	371,4	360,2	369,4	367,0

Среднее значение из пяти средних составит 363,4. Если эту цифру считать правильной, что, повидимому, близко к истине, то максимальное отклонение цифр правой крайней колонки от истины составляет 3,6 единицы по шкале нумератора. Это и есть примерно максимальная ошибка наших определений интенсивности излучения.

Выше уже указывалось, что в тех случаях, когда радиоактивный хлорид свинца добавлялся в анолит, радиоактивность последнего в процессе электролиза не менялась. За счет собственно электролиза из анолита

исчезает хлористый свинец; причем нерадиоактивный и радиоактивный компоненты исчезают в том же соотношении, в каком они находятся в анолите. Таким образом, за счет собственно электролиза радиоактивность в анолите не должна меняться. Перетекание жидкости из среднего отделения в анолит под действием разности уровней расплавленной соли в обоих отделениях, как указывалось выше, было исключено, так как мы применяли достаточно плотные пористые диафрагмы. Очевидно, единственной причиной изменения концентрации радиоактивного вещества в анолите могут быть электроэндосмотические явления. Если бы в процессе электроэндосмоса расплавленная соль перетекала через диафрагму из среднего отделения в анолит, то это вызвало бы изменение интенсивности излучения анолита максимум на три-четыре единицы нумератора, так как с точностью до трех-четырех единиц интенсивность излучения анолита была постоянной. Эти три-четыре единицы могут вызвать увеличение числа переноса катиона на 0,05, что лежит в пределах точности наших измерений.

Вопрос о возможности перетекания жидкости через диафрагму из анолита в среднее отделение пока остается открытым.

В соответствии с этим мы можем утверждать, что определенное нами число переноса катиона или совпадает с истинной, или преувеличено, т. е. истинное число переноса катиона может быть только еще меньшим.

Наряду с измерениями интенсивности излучения определялось изменение веса, за счет электролиза, католита, анолита и расплавленной соли в среднем отделении; последний вес обычно во время электролиза не изменялся. По изменениям веса также подсчитывались числа переноса.

Результаты этих измерений приведены в табл. 3.

Все опыты проведены с угольными электродами за исключением опыта 3, в котором были использованы свинцовые электроды. В опытах, где применялись угольные электроды, вводилась поправка на потерю соли из анолита за счет возгонки. Эта поправка вводилась так, как это было описано в предыдущем параграфе. По данным табл. 3 средние значения чисел переноса катиона и аниона, определенные по изменению веса анолита и католита, соответственно равны 0,21 и 0,78, что полностью совпадает с результатами аналогичных определений, помещенными в табл. 1. Среднее значение числа переноса катиона, подсчитанное на основе измерений интенсивности излучения, получается равным 0,16.

Таблица 3

№ опытов	Количество пропущен. электричества в кулонах	Изменение веса		Число переноса		Интенсивность излучения (за вычетом фона						Число переноса катиона из измерений интенсивности излучения электролита	Температура °С	Примечание
						анолит		среднее отделение		католит				
		анолита в г	анолита в г	катиона $n_к$	аниона $n_а$	до опыта	после опыта	до опыта	после опыта	до опыта	после опыта			
1	7200	7,55	2,15	0,21	0,73	390,4	390,4	0	13,8	—	—	0,17	520	Радиоактивный $PbCl_2$ в анолите
2	7200	7,87	2,29	0,22	0,76	235,6	232,4	0	8,6	—	—	0,12	520	То же
3	7200	8,08	8,17	—	0,78	251,4	251,8	0	11,6	—	—	0,13	600	»
4	7200	8,52	2,03	0,19	0,84	295,5	294,8	0	11,0	—	—	0,16	520	»
5	7320	8,25	2,52	0,23	0,78	—	—	230,5	217,0	0	10,2	0,23	680	Радиоактивный $PbCl_2$ в среднем отделении

Таким образом, имеется согласие между результатами измерений числа переноса катиона обычным методом и методом, основанным на применении радиоактивного изотопа свинца.

Определение чисел переноса в сосудах без диафрагм

Для того чтобы исключить возможность протекания электроэндосмотических явлений, нами были проведены опыты в сосудах без диафрагм, причем анодное отделение, катодное и среднее отделение соединялись широкими трубками диаметром 4 мм.

Сосуд, в котором производились измерения, изготовлялся из тугоплавкого стекла. Устройство сосуда видно из рис. 2, где дан вид сбоку и сверху.

Анодное и катодное отделения имели диаметр 1 см, среднее отделение было сделано значительно большего диаметра для того, чтобы в анодном отделении во время электролиза уровень расплавленной соли практически оставался неизменным.

Заполнение сосудика расплавленной солью производилось следующим образом. Сосудик помещался в электрическую печь, которая нагревалась до температуры, при которой производился опыт. После этого в анодное пространство добавлялась соль, содержащая радиоактивный хлорид свинца. Когда мениск расплавленной соли достигал конца соединительной трубки, расположенной внутри среднего отделения, то эта трубка сверху закрывалась специальной стеклянной пробкой, затем производилось заполнение солью катодного пространства, среднего отделения и дозаполнение анодного пространства.

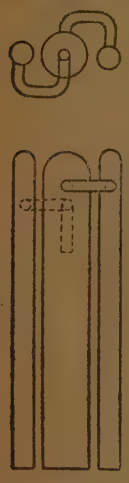


Рис. 2

После заполнения сосуда солью в прибор опускались электроды, путем добавки соли уровни окончательно выравнивались, пробка осторожно вынималась и слегка отводилась в сторону, где и оставалась в продолжение всего опыта. Затем включался ток и начинался опыт.

Количество протекшего через электролизер электричества учитывалось так же, как и прежде. После окончания опыта соединительная трубка снова закрывалась пробкой, сосуд вынимался из печи, быстро охлаждался на воздухе, взвешивался, разбивался, и при помощи счетчика определялась интенсивность излучения анолита. Электроды в описываемой серии опытов были угольные. Формула для подсчета числа переноса катиона весьма проста. Она может быть получена следующим образом.

Интенсивность излучения анолита до опыта составляла 130—190 единиц по нашему нумератору (за 20 мин.). Изменение интенсивности излучения анолита за время опыта обычно составляло 10—15 единиц.

В связи с этим при расчете количества радиоактивных ионов, перенесенных из анолита, мы полагаем концентрацию радиоактивного вещества в анолите постоянной величиной, которую мы обозначим C_r°.

Если через электролизер протекло f фарадеев количества электричества, то количество эквивалентов радиоактивного свинца, перенесенных из анолита в среднее отделение, выразится так:

$$n_k \cdot C_r v \cdot f,$$

где n_k — число переноса катиона, а v — объем одного эквивалента хлористого свинца в условиях наших опытов.

Для уменьшения концентрации радиоактивного вещества в анолите получается выражение:

$$\Delta C_r = \frac{n_k \cdot C_r^\circ \cdot v f}{V}$$

или

$$n_k = \frac{V \cdot \Delta C_r}{v \cdot f \cdot C_r^\circ}.$$

Здесь V — объем анолита; v — объем одного граммэквивалента $PbCl_2$; f — число эквивалентов электричества.

Следует заметить, что и без пропускания электрического тока интенсивность излучения анолита уменьшается. Это указывает на то, что и при отсутствии электрического тока радиоактивный хлорид свинца переносится из анолита в среднее отделение. Этот перенос осуществляется в какой-то части за счет диффузии, но главным образом, очевидно, за счет конвекции.

В связи с этим каждый опыт сопровождался контрольным опытом, который проводился точно так же, как и основной опыт (при той же температуре, в течение того же отрезка времени, с той же навеской соли в анодном пространстве), но только без пропускания электрического тока. В контрольном опыте, так же как и в основном, определялось изменение интенсивности излучения анолита во время опыта.

Так как первоначальная интенсивность излучения анолита в различных опытах была различной, то изменение интенсивности излучения в каждом контрольном опыте подсчитывалось на единицу интенсивности излучения, и из этих величин по всем контрольным опытам бралось среднее значение. Умножая это среднее значение на интенсивность излучения в каждом из основных опытов, мы получали для данного опыта ту поправку, которую надо вычесть из изменения интенсивности излучения анолита для данного опыта, чтобы получить величину, которой можно пользоваться для расчета числа переноса катиона по приведенной выше формуле.

Все опыты были проведены при температуре 520° С. Результаты опытов помещены в табл. 4.

Таблица 4

№ опыта	Основные опыты			Изменение интенсивности излучения	Контрольные опыты					Расчетное $\Delta\sigma_r$	n_k
	количество пропущенного электричества в кулонах	интенсивность излучения анолита			интенсивность излучения анолита		изменение интенсивности излучения	изменение интенсивности излучения на единицу излучения	поправка		
		до опыта	после опыта		до опыта	после опыта					
1	7200	154,6	138,4	16,2	154,6	147,4	7,2	0,0466	9,5	6,7	0,22
2	7440	190,3	175,5	14,8	166,1	155,5	10,6	0,0638	11,7	3,1	0,09
3	7200	131,6	116,2	15,4	108,0	100,0	8,0	0,0741	8,1	7,3	0,34

Все цифры, характеризующие интенсивность излучения, даны в табл. 4 уже за вычетом «фона».

Следует заметить, что опыты, приведенные в табл. 4, страдают неточностью. Дело в том, что из-за большой поправки расчетная величина изменения интенсивности излучения анолита оказывается почти такой же, как максимальная ошибка счетчика, составляющая три деления нумератора. Этим и объясняется сильное колебание результатов в опытах табл. 4. Однако среднее значение числа переноса катиона 0,22 согласуется с приводившимися выше данными. Максимальное отклонение от этого среднего значения составляет 0,12, так что максимальная ошибка в значении величины 0,22 будет $\sim$ 0,12. Но больше 0,15—20 число переноса катиона, по данным предыдущего параграфа, быть не может. Следовательно число переноса катиона должно лежать между 0,1 и 0,22. Это находится, в согласии с результатами предыдущих опытов, если максимальную ошибку в определении числа переноса в данном случае оценить величиной 0,1.

Таким образом, очевидно, что если электроэндосмос существует в первых двух случаях, то он не вызывает ошибки в числе переноса большей 0,1.

В дальнейшем мы предполагаем метод, основанный на использовании сосудов без диафрагм, усовершенствовать в смысле повышения точности и затем использовать его для аналогичных исследований в других расплавленных солях.

Обсуждение результатов

Числа переноса катиона и аниона оказались соответственно равными 0,1—0,2 и 0,9—0,8.

Таким образом, мы можем прежде всего констатировать, что числа переноса аниона и катиона существенно отличаются по величине.

Эти результаты весьма интересны в свете работы Я. И. Френкеля [2] по теории внутреннего трения и электропроводности расплавленных солей.

Я. И. Френкель, устанавливая соотношение между коэффициентом внутреннего трения и электропроводностью, исходит из предположения, что анион и катион имеют разные подвижности, причем коэффициент внутреннего трения определяется наименее подвижным, а электропроводность наиболее подвижным ионом.

В настоящей работе это предположение получило экспериментальное подтверждение на примере расплавленного хлористого свинца.

Интересно заметить, что по имеющимся в литературе данным, в твердом хлориде свинца число переноса иона свинца равно нулю, а число переноса иона хлора равно единице. Таким образом, соотношения, имеющие место в твердом состоянии, до некоторой степени остаются и в жидком состоянии. Очевидно, дело в том, что, как известно, в жидкости существует ближний порядок в расположении частиц; конечно, он более «размыт» и в силу этого менее ярко выражен, чем в твердом теле. Резкая разница подвижностей аниона и катиона, если она имеет место, по всей вероятности, в основном объясняется различием для катиона и аниона энергий активации, связанных с их странствованием внутри кристалла соли. Величина этой энергии активации для данного иона зависит от его природы и от характера расположения около него соседей; причем наиболее существенна, вероятно, роль ближайших соседей. Если ближний порядок в жидкости сохраняется в какой-то степени таким же, как и в кристалле, то естественно ожидать, что и в жидкости анион будет существенно более подвижен, чем катион, если в кристалле имело место в качественном смысле подобное же соотношение.

Однако нам кажется, что такое положение не всегда должно иметь место. Известно, что иногда тот ближний порядок, который имеет место в жидком состоянии, по своему геометрическому характеру иной, чем порядок, свойственный твердому состоянию. В этом случае мало вероятно, чтобы после расплавления соли соотношение между подвижностями катиона и аниона, хотя бы в качественном смысле, сохранилось подобным тому, которое наблюдается в твердой соли.

Из данных табл. 1 и 3 следует, что изменение температуры от 520 до 680° С практически не сказывается на величине чисел переноса.

Действительно, исходя из простых соображений, легко убедиться в том, что температурный коэффициент чисел переноса в исследовавшемся нами случае должен быть достаточно малым. По Я. Френкелю подвижности катиона и аниона можно представить соответственно следующим образом:

$$a \cdot e^{-\frac{u_k}{kT}} \quad \text{и} \quad b \cdot e^{-\frac{u_a}{kT}}.$$

здесь u_k и u_a — энергии активации для катиона и аниона, связанные с их переходом из одного квазиравновесного положения в другое; a и b —

величины, пропорциональные частоте колебаний иона около квазиравновесного положения. С температурой a и b меняются примерно как корень квадратный из абсолютной температуры.

В связи с этим в первом приближении можно считать a и b постоянными, так что в основном зависимость подвижностей от температуры будет определяться экспонентами.

Пользуясь приведенными выше выражениями для подвижностей ионов, получим следующее выражение для числа переноса катиона u_k:

$$n_k = \frac{a \cdot e^{-\frac{u_k}{kT}}}{ae^{-\frac{u_k}{kT}} + be^{-\frac{u_a}{kT}}}. \qquad (1)$$

Для температурного коэффициента числа переноса катиона получается следующее выражение:

$$\frac{dn_k}{dT} = n_k n_a \left(\frac{u_k - u_a}{kT}\right) \frac{1}{T}. \qquad (2)$$

Попытаемся оценить величину $\frac{u_k - u_a}{kT}$.

Воспользовавшись уравнением (1) и подставив в него вместо числа переноса катиона n_k его экспериментальное значение 0,2, получим:

$$\frac{u_k - u_a}{kT} = 2{,}3 \lg 4 + 2{,}3 \lg \frac{a}{b}.$$

Величины a и b, по Френкелю, пропорциональны частотам колебаний ионов. Эти величины примерно одного порядка, поэтому последний член в правой части мы отбросим. Это можно сделать, так как нас интересует только порядок величины $\frac{u_k - u_a}{kT}$.

Итак, окончательно получаем:

$$\frac{u_k - u_a}{kT} = 1{,}4.$$

Подставив в (2) вместо всех величин в правой части их значения, получим:

$$\frac{dn_k}{dT} \cong 2 \cdot 10^{-4}.$$

Таким образом, при изменении температуры, например, на 200° число переноса катиона изменится только на 0,04. В наших опытах температура изменялась только на 160°. Поэтому в пределах точности наших измерений мы и не могли обнаружить температурной зависимости чисел переноса.

Выводы

1. Измерены числа переноса катиона и аниона в расплавленном хлориде свинца с использованием пористой диафрагмы и без нее.

2. Показано, что перетекание жидкости через пористую диафрагму под действием разности потенциалов не играет существенной роли в исследовавшемся случае.

3. Для чисел переноса катиона и аниона соответственно получены значения в интервале 0,1—0,2 и 0,9—0,8, т. е. подвижность катиона в расплавленном хлориде свинца существенно меньше, чем аниона.

Уральский филиал
Академии Наук СССР
Лаборатория электрохимии
Свердловск

Поступила
3.IX.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. В. Баймаков и С. П. Самусенко, Труды Ленинградского индустриального института № 1, 1938, раздел металлургии, вып. 1.
2. Я. Френкель, Z. Physik, 26, 117, 1924.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫХ ЯВЛЕНИЙ ДЛЯ СПЛАВОВ ОЛОВА С ЗОЛОТОМ И ВИСМУТА С ТЕЛЛУРОМ

С. Карпачев и Э. Родигина

Известен ряд случаев, когда поверхностное натяжение на границе металлического сплава с водным раствором электролита, со шлаком или с расплавленной солью, изменяясь с изменением состава сплава, образует максимумы и минимумы.

Подобного рода закономерности наблюдали Карпачев и Стромберг [1], Андреев [2], Карпачев, Кочергин и Иордан [3], а также акад. А. Фрумкин и А. Городецкая.

Настоящее исследование имеет своей целью дальнейшее изучение этого интересного явления прежде всего хотя бы для того, чтобы установить, в какой мере оно является распространенным.

Описание экспериментов

Нами была использована уже разработанная методика [4], поэтому на ней мы здесь останавливаться не будем, а прямо перейдем к описанию результатов экспериментов.

Нами были исследованы электрокапиллярные явления для сплавов олова с золотом и висмута с теллуром при температуре 450° С. Электролитом служила расплавленная смесь хлоридов калия и лития эвтектического состава.

Электродом сравнения во всех опытах служил свинец, находящийся в только что указанном расплавленном электролите. Результаты, полученные со сплавами олова с золотом и висмута с теллуром, приведены соответственно в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Потенц. капилл. $\frac{\partial\sigma}{\partial E}$ в V	Поверхностное натяжение в $\frac{дин}{см}$ Содержание золота в атомн. %						
	2	4,9	10,2	17,4	29,6	51,9	69,2
+0,35	455	434	420	—	—	530	557
+0,25	461	441	428	463	500	539	566
+0,15	475	457	—	473	516	—	—
+0,05	492	476	448	485	528	650	578
−0,05	497	482	458	493	535	566	588
−0,15	499	485	462	500	539	569	592
−0,25	496	482	462	499	539	571	592
−0,35	488	475	458	491	536	568	588
−0,45	487	465	453	483	531	565	578

Результаты измерений на чистых металлах олове и висмуте приведены в табл. 3.

Семейства электрокапиллярных кривых для сплавов олова с золотом и висмута с теллуром можно видеть на рис. 1 и 2.

Таблица 2

Потенц. капилл. эл-да в V	Поверхностное натяжение в $\frac{дин}{см}$ Содержание теллура в атомн. %			
	4,97	10,03	15,05	19,90
0,6	282	—	254	272
0,55	—	253	—	276
0,50	—	—	262	—
0,45	291	263	274	285
0,35	—	274	288	293
0,25	312	278	292	296
0,15	318	280	292	298
0,05	322	273	286	294
— 0,05	315	267	276	289
— 0,15	307	259	—	286
— 0,25	298	250	270	—

Таблица 3

Потенц. капилл. эл-да в V	Поверхностное натяжение в $\frac{дин}{см}$	
	висмут	олово
+ 0,20	337	—
+ 0,10	351	—
0,00	362	492
— 0,10	370	502
— 0,19	374	503
— 0,29	376	499
— 0,39	374	489
— 0,49	367	—
+ 0,59	364	482
— 0,69	360	468

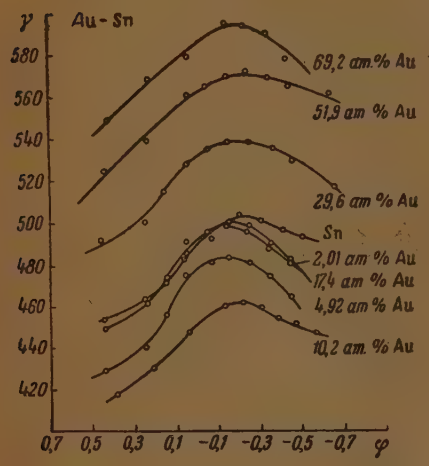


Рис. 1

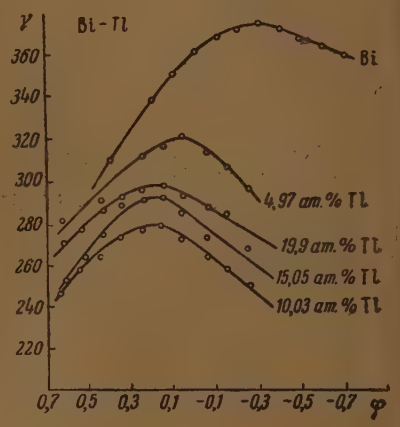


Рис. 2

Обсуждение результатов

Рассмотрим электрокапиллярные кривые для сплавов олова с золотом (рис. 1).

Мы видим, что добавление к олову золота вызывает при всех значениях электродного потенциала, если не иметь в виду очень малых содержаний золота, уменьшение поверхностного натяжения. Добавление к олову золота до содержания последнего в сплаве 10,2 атомн. % вызывает уменьшение поверхностного натяжения приблизительно на 40 $\frac{дин.}{см}$. Однако дальнейшее добавление золота к олову уже вызывает повышение поверхностного натяжения.

Поверхностное натяжение в электрокапиллярном максимуме у сплава с содержанием золота 69,2 атомн. % примерно на 120 $\frac{дин}{см}$ больше, чем поверхностное натяжение в электрокапиллярном максимуме сплава с содержанием 10,2 атомн. % золота. Таким образом, около 10 атомн. % золота находится минимум поверхностного натяжения.

Интересно отметить, что прибавление золота к олову не сказывается существенно на величине потенциала электрокапиллярного максимума. На всем протяжении изменения состава от 0 до 69,2 атомн. % золота с точностью до 0,1 потенциал электрокапиллярного максимума остается неизменным.

В случае сплавов висмута с теллуром прибавление теллура к висмуту сильно смещает электрокапиллярный максимум по потенциалу в анодную сторону. Характер изменения поверхностного натяжения такой же, как в случае сплавов олова с золотом. При содержании теллура около 10 атомн. % наблюдается ярко выраженный минимум поверхностного натяжения.

Таким образом, в обоих исследовавшихся случаях наблюдаются ярко выраженные минимумы поверхностного натяжения.

Мы можем сейчас уже констатировать, что существование максимумов и минимумов поверхностного натяжения является весьма распространенным явлением.

Из семи сплавов, уже исследованных в настоящее время, на шести сплавах Hg — Cd, Hg — Sn, Hg — Bi, Sn — Zn, Sn — Au и Bi — Tl наблюдаются экстремумы поверхностного натяжения. Отсутствие экстремальных значений имеет место только для сплава Hg — Tl.

В настоящее время дать количественное описание этих явлений не представляется возможным, так как не существует количественной теории, описывающей изменение поверхностного натяжения на границе двух конденсированных фаз в зависимости от изменения состава одной из этих фаз.

Однако подобная количественная теория разработана Жуховицким [5] для границы раздела конденсированной фазы с ее насыщенным паром или с вакуумом.

Небезынтересно для этого случая, воспользовавшись теорией Жуховицкого, рассмотреть вопрос о существовании экстремальных значений поверхностного натяжения. Для поверхностного натяжения бинарного сплава, по Жуховицкому, будем иметь следующее выражение:

$$\sigma = \sigma_2 - n_0 RT \ln (a_1 c + a_2) - \frac{n_0 \Delta (r + p)}{2} \cdot \frac{c a_1 a_2}{(a_1 c + a_2)^2}. \qquad (1)$$

Здесь σ — поверхностное натяжение сплава; σ_2 — поверхностное натяжение чистого второго металла; a_1 и a_2 — активности в сплаве соответственно первого и второго компонентов;

n_0 — число молей на см^2 поверхностного слоя — предполагается одинаковым для обоих компонентов и не зависящим от состава сплава;

r — число ближайших соседей для частицы, находящейся в поверхностном слое; причем здесь имеются в виду соседи, принадлежащие к поверхностному слою;

p — число ближайших соседей частицы поверхностного слоя, не принадлежащих поверхностному слою.

Величины r и p, в теории Жуховицкого, предполагаются не зависящими от состава сплава

$$c = e^{\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{n_0 RT}}.$$

$\Delta = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} - 2\varepsilon_{12}$, где величины ε — потенциальные энергии взаимодействия, рассчитанные на моль между разнородными (ε_{12}) и однородными (ε_{11}, ε_{22}) частицами.

Уравнение (1) выведено Жуховицким в предположении, что бинарная смесь представляет собой регулярный раствор. С помощью уравнения (1) и можно решить основные вопросы, связанные с существованием экстремальных значений поверхностного натяжения.

Для упрощения задачи заменим в уравнении (1) активности молярными дробями, что можно сделать, если сплав не очень сильно отклоняется от идеального.

После этого уравнение (1) примет вид:

$$\sigma = \sigma_2 - n_0 RT \ln [N_1 (c-1) + 1] - \frac{n_0 \Delta (r+p) c}{2} \cdot \frac{N_1}{[1 + N_1 (c-1)]^2} + \\ + \frac{n_0 \Delta (r+p) c}{2} \frac{N_1^2}{[1 + N_1 (c-1)]}. \quad (2)$$

Условимся вторым компонентом всегда считать компонент с большим поверхностным натяжением. В этом случае всегда будем иметь $c > 1$.

Из уравнения (2) видно, что если сплав ведет себя как идеальная система, то поверхностное натяжение не может иметь экстремумов, так как в этом случае $\Delta = 0$.

Если $\sigma_2 = \sigma_1 = \sigma_0$, то $c = 1$.

В этом случае уравнение (2) примет вид:

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{n_0 \Delta (r+p)}{2} N_1 + \frac{n_0 \Delta (r+p)}{2} N_1^2. \quad (3)$$

Легко видеть, что в данном случае экстремум всегда лежит при $N_1 = 0{,}5$, причем при $\Delta > 0$ мы будем иметь минимум, а при $\Delta < 0$ максимум. Случай $\Delta > 0$ отвечает отрицательному отклонению сплава от поведения идеального раствора, а случай $\Delta < 0$ — положительному отклонению.

Глубина минимума или высота максимума $\sigma_m - \sigma_0$ определится следующим образом:

$$\sigma_m - \sigma_0 = \frac{n_0 \Delta (r+p)}{2} \cdot 0{,}25,$$

т. е. экстремум будет тем менее ярко выражен, чем меньше отклонение сплава от идеального, конечно, при прочих равных условиях.

Рассмотрим другой крайний случай, когда поверхностные натяжения чистых компонентов сильно различаются по величине.

Величину Δ будем считать положительной.

Пользуясь уравнением (2), находим выражение для $\frac{\partial \sigma}{\partial N_1}$.

Приравнивая $\frac{\partial \sigma}{\partial N_1}$ нулю и определяя из этого уравнения N_1, получим:

$$N_1 = \frac{1}{c-1} \left\{ \left[\frac{\Delta (r+p) c (c+1)}{4 RT (c-1)^2} - 1 \right] \pm \right. \\ \left. \pm \sqrt{\left[\frac{\Delta (r+p) c (c+1)}{4 RT (c-1)^2} - 1 \right]^2 - \left[1 + \frac{\Delta (r+p) c}{2 RT (c-1)} \right]} \right\}. \quad (4)$$

При очень малых значениях Δ величина N_1, подсчитанная из уравнения (4), будет отрицательной, что означает отсутствие экстремумов.

Следовательно, для того чтобы существовали экстремумы поверхностного натяжения, необходимо, чтобы величина Δ не была слишком мала.

Так как согласно сделанному предположению c велико, то в (4) мы можем величины $(c-1)$ и $(c+1)$ без большой ошибки заменить величиной c. В этом случае (4) упростится и примет вид:

$$N_1 = \frac{1}{c} \left\{ \left[\frac{\Delta (r+p)}{4 RT} - 1 \right] \pm \sqrt{\frac{\Delta^2 (r+p)^2}{16 R^2 T^2} - \frac{\Delta (r+p)}{RT}} \right\}. \quad (5)$$

Действительные значения N_1 могут быть получены только при условии

$$\Delta > \frac{16 RT}{r+p}. \quad (6)$$

Легко видеть, что условие (6) обеспечивает также и положительный знак у чисел N_1, что необходимо по физическому смыслу задачи. Наконец, величина N_1, как молевая дробь, всегда должна лежать между нулем и единицей.

Если мы возьмем знак плюс перед корнем в формуле (5), то последнее условие будет обеспечиваться неравенством

$$\Delta < \frac{2RTc}{r+p}. \tag{7}$$

Таким образом, в случае знака плюс перед корнем значения N_1, имеющие физический смысл, могут быть получены только в том случае, если величина Δ лежит в интервале, определяемом неравенствами

$$\frac{2RTc}{r+p} > \Delta > \frac{16RT}{r+p}. \tag{8}$$

Для значений Δ, определяемых указанным интервалом, можно в (5) взять перед корнем знак минус вместо плюса. Таким образом, для каждого Δ мы будем иметь два значения N_1; т. е. в данном случае может в принципе существовать два экстремума, один из которых, очевидно, будет максимумом, а другой — минимумом. Однако существование двух экстремумов очень маловероятно. Если для одного экстремума величина N_1 будет лежать где-то не очень далеко от 0,5, то для второго экстремума она может оказаться близкой к нулю или к единице, а такой экстремум может быть настолько не ярко выраженным, что экспериментально его нельзя будет заметить.

При $\Delta > \frac{2RTc}{r+p}$ существуют физически пригодные решения. Они могут быть получены, если перед корнем в (5) взять знак минус.

Рассмотрим случай, когда величина Δ не положительна, а отрицательна. В этом случае член перед корнем в (5) будет отрицательной величиной, под корнем же всегда будет положительная величина, т. е. при любых Δ величины N_1 будут действительными.

Легко видеть, что экстремум может быть только один, соответствующий знаку плюс перед корнем.

Для того чтобы иметь $N_1 > 0$, необходимо, чтобы

$$|\Delta| < \frac{2RT}{r+p}. \tag{9}$$

Здесь $|\Delta|$ обозначает абсолютную величину Δ.

Таким образом, при отрицательном Δ мы имеем одно условие (9), в принципе обеспечивающее существование экстремума.

В зависимости от значений c, Δ и $(r + p)$ экстремум будет лежать при том или другом составе сплава. Заметим, что отклонение величины N_1 от 0,5 обусловлено различием поверхностных натяжений чистых компонентов.

Выводы

1. Исследованы электрокапиллярные явления на жидких сплавах олова с золотом и висмута с теллуром. В обоих исследованных случаях наблюдались ярко выраженные минимумы поверхностного натяжения.

2. С помощью теории Жуховицкого рассмотрены для границы раздела двойного металлического сплава с его насыщенным паром, условия существования максимумов и минимумов поверхностного натяжения. Экс-

тремумы обязаны своим существованием отклонению сплава от законов идеальных растворов.

Показано, что в случае положительного отклонения поведения сплава от поведения идеальных растворов следует ожидать максимума, а в случае отрицательного отклонения — минимума.

При равенстве поверхностных натяжений чистых компонентов экстремум всегда лежит при значении молярной дроби 0,5. Причиной смещения экстремума по составу в ту или другую сторону от величины 0,5 является различие поверхностных натяжений чистых компонентов.

Уральский филиал Академии Наук СССР
Институт химии и металлургии
Лаборатория электрохимии
Свердловск

Поступила
27.IX.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Карпачев и А. Стромберг, Журн. физ. хим., **10**, 739, 1937.
2. А. Андреев, Труды ЦНИИ, НКТП, № 2—3, 5, 1945.
3. С. Карпачев, В. Кочергин и Е. Иордан, Журн. физ. хим., **22**, 521, 1948.
4. С. Карпачев и А. Стромберг, Журн. физ. хим., **7**, 754, 1936.
5. А. Жуховицкий, Журн. физ. хим., **19**, 337, 1945.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ФОРМАМИДЕ

III. КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ АЗОТНОКИСЛОГО, БРОМИСТОГО И ИОДИСТОГО КАЛИЯ

Е. Н. Васенко

Результаты исследования растворов хлоридов щелочных металлов в формамиде [1] показали определенное направление изменения коэффициента активности с увеличением порядкового номера катиона, а именно, уменьшение его с ростом концентрации и сдвиг минимального значения коэффициента активности в сторону больших концентраций.

Общая картина поведения коэффициента активности соли в зависимости от порядкового номера катиона, как и следовало ожидать, оказалась аналогичной картине для водных растворов [2]. Следовало проверить поведение коэффициента активности солей в формамиде в зависимости от аниона при одном и том же катионе.

Для исследования были выбраны соли калия, обладающие достаточной растворимостью в формамиде. Прежде всего были исследованы бромид и иодид калия, так как результаты этого исследования вместе с данными для хлорида калия [1б] дают изменение коэффициента активности соли в зависимости от аниона в ряду галогенов. Кроме того, был взят нитрат калия, так как весьма интересно было выяснить влияние аниона NO_3 на растворитель — формамид и сравнить его с таковым для воды.

Плоский, треугольный анион NO_3^- [3], повидимому, особенно разрыхляюще действует на структуру воды, приближая воду к нормальным жидкостям [4]. Следовало ожидать такого же влияния указанного аниона на структуру жидкого формамида. Это влияние должно было проявиться в наиболее простой форме кривой зависимости коэффициента активности от концентрации, приближающейся к предельной прямой и не показывающей тенденции к прохождению через минимум даже при высоких концентрациях, а также в систематическом снижении молярного понижения температуры замерзания с ростом концентрации.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Метод измерений, обозначения и способы расчета были те же, что и в предыдущих сообщениях [1]. Верхний предел исследованной области концентрации во всех случаях определялся шкалой примененного для исследования термометра Бекманна.

Зависимость функции $\frac{j}{m^{1/2}}$ от корня квадратного из концентрации для KNO_3 является линейной и может быть выражена следующим уравнением

$$\frac{j}{m^{1/2}} = 0,2200 - 0,04837\, m^{1/2}. \qquad (1)$$

В табл. 1 приведены концентрации m, понижение точки замерзания Δt, значения функции $\frac{j}{m^{1/2}}$ и молярные понижения для растворов KNO_3.

Таблица 1

Понижение точки замерзания KNO_3 в формамиде

№ по пор.	m	Δt	$\frac{j}{m^{1/2}}$	$\frac{\Delta t}{m}$
1	0,00982	0,0608	0,2152	6,198
2	0,01810	0,111	0,2135	6,151
3	0,01873	0,115	0,2134	6,148
4	0,02048	0,126	0,2136	6,140
5	0,02728	0,167	0,2120	6,011
6	0,03707	0,225	0,2107	6,076
7	0,05994	0,360	0,2082	6,013
8	0,1036	0,614	0,2044	5,926
9	0,1507	0,880	0,2012	5,838
10	0,1991	0,149	0,1984	5,772
11	0,2897	1,643	0,1940	5,672
12	0,4124	2,295	0,1889	5,564
13	0,4454	2,468	0,1877	5,539
14	0,4974	2,737	0,1859	5,503
15	0,8320	4,475	0,1759	5,317
16	1,0458	5,467	0,1705	5,328
17	1,1059	5,748	0,1691	5,198

Таблица 2

Понижение точки замерзания растворов KBr в формамиде

№ по пор.	m	Δt	$\frac{j}{m^{1/2}}$	$\frac{\Delta t}{m}$
1	0,02914	0,180	0,1450	6,175
2	0,04535	0,279	0,1286	6,159
3	0,05039	0,310	0,1243	6,155
4	0,1234	0,759	0,0811	6,151
5	0,1269	0,781	0,0761	6,160
6	0,1710	1,054	0,06244	6,169
7	0,2101	1,299	0,0499	6,186
8	0,2198	1,361	0,0471	6,191
9	0,3834	2,411	0,0108	6,288
10	0,4406	2,785	—0,0023	6,322
11	0,4427	2,799	—0,0022	6,322
12	0,5535	3,537	—0,0123	6,390
13	0,7295	4,736	0,0295	6,491
14	0,7930	5,180	0,0353	6,531

Для KBr все аналогичные данные представлены в табл. 2. Уравнение для функции $\frac{j}{m^{1/2}}$ в зависимости от $m^{1/2}$, найденное для растворов KBr в формамиде, имеет вид:

$$\frac{j}{m^{1/2}} = 0,2200 - 0,8453\, m^{1/2} + 0,2758m - 0,05813m^{3/2}. \qquad (2)$$

Экспериментальные данные для KJ собраны в табл. 3. Уравнение, позволяющее рассчитывать функции $\frac{j}{m^{1/2}}$ в исследованной области концентраций, имеет следующий вид:

$$\frac{j}{m^{1/2}} = 0,2200 - 0,5423m^{1/2} + 0,3628m - 0,09995\, m^{3/2}. \qquad (3)$$

В табл. 4 собраны значения коэффициента активности KNO_3, KBr и KJ, вычисленные при помощи значений функции $\frac{j}{m^{1/2}}$, полученных по уравнениям (1), (2) и (3).

В случае KBr и KJ кривая зависимости γ' от $m^{1/2}$ проходит через ясно выраженный минимум в интервале концентраций m, равного 0,2—0,3, напоминая аналогичную кривую для NaCl и пересекая более плоскую кривую для KCl вблизи значений m, равных 0,4 и 0,7 соответственно.

Совершенно иначе ведет себя KNO_3, как в водных растворах [2], так и в формамиде. Во всей исследованной области концентраций не обнаружена тенденция к прохождению через минимум кривой зависимости γ' от $m^{1/2}$; вплоть до $m \simeq 1,1$, наблюдается систематическое уменьшение γ'. Значение молярного понижения точки замерзания также монотонно понижается от величины 6,2 для $m = 0,1$ до величины 5,2 при $m = 1,1$, т. е. уменьшается почти на 20%.

Таблица 3

Понижение точки замерзания растворов KJ в формамиде

№ по пор.	m	Δt	$\frac{j}{m^{1/2}}$	$\frac{\Delta t}{m}$
1	0,02508	0,155	0,1428	6,184
2	0,04039	0,251	0,1246	6,172
3	0,06063	0,374	0,1069	6,167
4	0,1187	0,732	0,0722	6,166
5	0,1266	0,781	0,0685	6,172
6	0,1545	0,956	0,0569	6,190
7	0,1695	1,051	0,0512	6,195
8	0,2391	1,492	0,0299	6,243
9	0,3336	2,103	0,0087	6,304
10	0,4996	3,198	—0,0170	6,400
11	0,6304	4,092	—0,0318	6,492
12	0,8470	5,608	—0,0497	6,653

Таблица 4

Коэффициент активности KNO_3, KBr и KJ в растворах формамида

m	γ		
	KNO_3	KBr	KJ
0,02	0,912	0,927	0,929
0,05	0,868	0,902	0,904
0,1	0,821	0,883	0,887
0,2	0,761	0,869	0,887
0,3	0,721	0,870	0,888
0,4	0,688	0,876	0,898
0,5	0,662	0,881	0,909
0,6	0,640	0,895	0,921
0,7	0,6215	0,901	0,935
0,8	0,604	0,915	0,953
0,9	0,589	—	—
1,0	0,575	—	—
1,1	0,563	—	—

Как видно из приведенных данных, предположения о поведении аниона NO_3^- в формамиде полностью оправдались, из чего можно заключить, что в присутствии этого аниона нарушается упорядоченность жидкости, имевшая место вблизи точки плавления [5], и состояние ее приближается к состоянию «нормальных» жидкостей. Для экспериментального подтверждения высказанных предположений необходимо рентгенографическое исследование растворов в формамиде.

Выводы

1. Определены понижения точки замерзания растворов азотнокислого бромистого и иодистого калия в формамиде в интервале концентрации 0,01—1,1 для первой соли и 0,025—0,8 для остальных двух солей.

2. Найдены уравнения зависимости функций $\frac{j}{m^{1/2}}$ от $m^{1/2}$ для исследованных растворов.

3. Вычислены коэффициенты активности KNO_3, KBr и KJ для круглых значений концентраций в указанных выше пределах.

4. Высказано и подтверждено предположение об отличном от поведения анионов исследованных галогенов (Cl^- Br^-, J^-) поведения аниона NO_3^- в формамиде. Влияние этого аниона, судя по величине коэффициента активности и молярного понижения точки замерзания, сводится к «нормализации» структурно сложной жидкости как воды, так и формамида.

Политехнический институт
Лаборатория физической химии
Львов

Поступила
1.XII.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н. Васенко, Журн. физ. хим., **21**, 361, 1947; **22**, 999, 1948.
2. Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, 3. Ergänzungsband, III, 2147, 2156, 2143.
3. Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекулы, 1946; N. H. Zachariasen, J. Amer. Chem. Soc., **53**, 2123, 1931.
4. Bernal a. Fowler, J. Chem. Phys., **1**, 515, 1933; G. W. Stewart, J Chem. Phys., **7**, 869, 1939; Н. К. Воскресенская и К. С. Пономаренко, ДАН СССР, 200, 1944.
5. В. И. Данилов. Изв. АН СССР, серия физич., 30, 1941.

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ПРИРОДЫ СМЕШАННОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА РАСТВОРИМОСТЬ. РАСТВОРИМОСТЬ ДИМЕТИЛГЛИОКСИМА В ВОДНО-СПИРТОВЫХ СМЕСЯХ

А. Г. Стромберг

Цель настоящей работы вывести зависимость между растворимостью твердого неэлектролита в смешанном растворителе и составом смешанного растворителя и проверить полученное соотношение на примере растворимости диметилглиоксима в водно-спиртовых смесях.

Следует отметить, что по вопросу влияния состава смешанного растворителя на растворимость твердых неэлектролитов до сих пор сделано очень мало. Можно указать, например, на работу Ахумова [2], в которой автор выводит формулу для зависимости растворимости от состава смешанного растворителя на основе формальных соображений о «растворяющей способности» обоих компонентов смеси, о наличии «активных и пассивных» молекул в смеси. Интересные работы В. К. Семенченко [1] по растворимости не затрагивают, насколько нам известно, вопроса о влиянии состава смешанного растворителя на растворимость. Таким образом, до сих пор еще не создано физической теории растворимости твердых неэлектролитов в смешанных растворителях.

Вывод основного соотношения

В своей работе мы базировались на работе Жуховицкого [3], в которой автор между прочим дает вывод выражения для свободной энергии бинарного раствора в предположении, что этот раствор можно рассматривать как регулярный. Как известно, под регулярным раствором понимается раствор, в котором расположение частиц вполне хаотично, как в идеальном растворе (и, следовательно, энтропия регулярного раствора равна энтропии идеального раствора). Однако потенциальная энергия молекулы в растворе, в отличие от идеального раствора, меняется при замене одного из видов окружающих молекул другим [4].

Следуя Жуховицкому [3], напишем выражение для фазовой суммы регулярного раствора, состоящего из трех компонентов:

$$Q = \frac{1}{M_1!\,M_2!\,M_3!} \cdot \frac{\sqrt{2\pi m_1 kT}^{\,3M_1}}{h^{3M_1}} \cdot \frac{\sqrt{2\pi m_2 kT}^{\,3M_2}}{h^{3M_2}} \cdot$$

$$\cdot \frac{\sqrt{2\pi m_3 kT}^{\,3M_3}}{h^{3M_3}} \cdot \rho_1^{M_1} \cdot R_1^{M_1} \cdot \rho_2^{M_2} \cdot R_2^{M_2} \cdot \rho_3^{M_3} \cdot R_3^{M_3};$$

$$k = e^{\frac{u}{kT}} \cdot v_{f_1}^{M_1} \cdot v_{f_2}^{M_2} \cdot v_{f_3}^{M_3} \cdot (M_1 + M_2 + M_3)! \qquad (1)$$

где M_1, M_2 и M_3 — число молекул в смеси; m_1, m_2 и m_3 — молекулярные веса; ρ_1, ρ_2 и ρ_3 — функции распределения внутренних колебаний в молекуле; R_1, R_2 и R_3 — функции распределения для вращения частиц; v_{f_1}, v_{f_2} и v_{f_3} — свободный объем, в котором может двигаться частица (все величины соответственно для 1-го, 2-го и 3-го компонентов); u — средняя потенциальная энергия системы; k — константа Больцмана; h — константа Планка; T — абс. температура.

Для термодинамического потенциала G при постоянном давлении P имеем выражение

$$G = -kT \ln Q + P \cdot v, \tag{2}$$

где v — объем системы. Подставляя (1) в (2) и обозначая

$$W_i = \frac{v_{f_i} \cdot \sqrt{2\pi m_i kT}^{\,3}}{h^3} \rho_i R_i, \qquad (i = 1, 2, 3, \ldots) \tag{2а}$$

получим

$$G = u + kT \ln M_1!\, W_1^{M_1} + kT \ln M_2!\, W_2^{M_2} + kT \ln \frac{M_3!}{(M_1 + M_2 + M_3)!} W_3^{M_3} + Pv. \tag{2б}$$

С достаточным приближением величину W_i можно считать постоянной при изменении состава раствора, если величины v_{fi}, ρ_i и R_i принять не зависящими от состава. Беря производную по M_3 от выражения (2), получим значение химического потенциала частиц третьего сорта (по формуле Стирлинга $\ln x! = x \ln x - x$ при $x \to \infty$)

$$\mu_3 = \frac{\partial f}{\partial M_3} = \bar{u}_3 + RT \ln N_3 + RT \ln W_3 + P\bar{v}_3, \tag{3}$$

где $\bar{u}_3 = \frac{\partial u}{\partial M_3}$ — парциальная молярная потенциальная энергия молекул 3-го сорта; $N_3 = \frac{M_3}{M_1 + M_2 + M_3}$ — молярная доля частиц 3-го сорта; $\bar{v}_3$ — парциальный молярный объем частиц 3-го сорта.

Пусть частицы 3-го сорта находятся в равновесии с твердой фазой, состоящей из кристаллов чистого компонента 3-го сорта. Условием равновесия будет равенство химических потенциалов компонента 3 в обеих фазах

$$\mu_3 = \mu_3', \tag{4}$$

где μ_3' — химический потенциал вещества 3 в твердой фазе. Из (3) и (4) получаем

$$RT \ln N_3 = \mu_3' - RT \ln W_3 - P\bar{v}_3 - \bar{u}_3. \tag{5}$$

Химический потенциал твердого кристаллического вещества при постоянной температуре и давлении есть величина постоянная. Парциальный молярный объем частиц 3-го сорта тоже будем считать постоянной величиной. В результате получим зависимость между растворимостью вещества 3-го сорта и парциальной молярной потенциальной энергией молекул 3-го сорта

$$\left.\begin{aligned} \lg N_3 &= a' - b'\bar{u}_3, \\ a' &= \frac{1}{2{,}3\,RT}(\mu_3' - P\bar{v}_3) - \lg W_3, \\ b' &= \frac{1}{2{,}3\,RT}. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Из вышесказанного следует, что при справедливости сделанных предположений от состава смешанного растворителя будет зависеть только потенциальная энергия $\bar{u}_3$ молекул 3-го сорта, а коэффициенты a' и b' не будут зависеть от состава смешанного растворителя. Таким образом, в регулярных растворах растворимость будет меняться с составом смешанного растворителя только из-за изменения парциальной молярной потенциальной энергии с изменением состава смешанного растворителя.

Для того чтобы выразить зависимость парциальной молярной потенциальной энергии молекул 3-го сорта от состава смешанного растворителя, будем считать, что растворимость молекул 3-го сорта мала. Кроме того, будем учитывать взаимодействие только соседних молекул. Это предположение должно близко отвечать действительности, так как молекулярные силы быстро убывают с расстоянием. При этом будем полагать, что энергия взаимодействия данной пары соседних молекул не зависит от состава окружающего раствора.

Тогда полную потенциальную энергию раствора молекул веществ 3-го сорта в смеси молекул 1-го и 2-го сорта можно представить в виде четырех слагаемых

$$u = u_0 + \Delta u_1 - \Delta u_2 + \Delta u_3, \tag{7}$$

где u_0 — потенциальная энергия $(M_1 + M_2)$ молекул чистого смешанного растворителя (при отсутствии растворенного вещества); Δu_1 — потенцильная энергия взаимодействия молекул вещества 3 с окружающими $(p_1 + p_2)$ молекулами смешанного растворителя; p_1 и p_2 — число молекул соответственно компонентов 1-го и 2-го смешанного растворителя, расположенных по соседству с молекулой вещества 3 (координационное число вещества 3); Δu_2 — уменьшение потенциальной энергии $(M_1 + M_2)$ молекул чистого смешанного растворителя из-за изъятия из него $M_3(p_1 + p_2)$ молекул смешанного растворителя; Δu_3 — потенциальная энергия взаимодействия этих $M_3(p_1 + p_2)$ молекул смешанного растворителя, находящихся по соседству (в сольватной оболочке) с молекулами 3-го сорта, с окружающими молекулами смешанного растворителя (у этих молекул координационное число будет меньше).

Величина средней потенциальной энергии взаимодействия двух соседних молекул в смешанном растворителе, согласно Жуховицкому [6], равна

$$E = \varepsilon_{11} N_1^2 + \varepsilon_{22} N_2^2 + 2\varepsilon_{12} N_1 N_2, \tag{8}$$

где ε_{11}, ε_{22} и ε_{12} — потенциальные энергии взаимодействия двух соседних одноименных или разноименных молекул смешанного растворителя (отрицательные величины); N_1 и N_2 — молярные доли обоих компонентов в смешанном растворителе $(N_1 + N_2 = 1)$. Это выражение получается в предположении, что взаимодействуют только соседние частицы и что частицы расположены в растворе вполне хаотично. Тогда N_1^2, N_2^2 и $2N_1N_2$ — будут представлять собой вероятности соседства двух одноименных или разноименных частиц. Выражение (8) можно преобразовать следующим образом

$$E = \varepsilon_{11} N_1 + \varepsilon_{22} N_2 - N_1 N_2 \Delta, \tag{9}$$

где $\Delta = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} - 2\varepsilon_{12}$.

Отсюда для потенциальной энергии u можно написать следующее выражение

$$u = \frac{1}{2}(M_1 K_1 + M_2 K_2) E + M_3 (p_1 \varepsilon_{11} + p_2 \varepsilon_{22}) -$$
$$- \frac{1}{2} M_3 (p_1 K_1 + p_2 K_2) E + \frac{1}{2} M_3 (p_1 K_1' + p_2 K_2'), \tag{10}$$

где K_1 и K_2 — координационные числа соответственно молекул 1-го и 2-го сорта смешанного растворителя; K_1' и K_2' — координационные числа соответственно молекул 1-го и 2-го сорта смешанного растворителя, расположенных по соседству, с молекулами растворенного вещества 3 (молекулы вещества 3 при этом в расчет принимаются); $(p_1 + p_2)$ — координационное число молекул 3-го сорта. При этом из-за малой концентрации вещества 3 можно считать, что в сольватной оболочке вещества 3 нахо-

дятся только молекулы 1-го сорта (p_1-молекул) и молекулы 2-го сорта (p_2-молекул), а молекулы 3-го сорта отсутствуют. Все эти координационные числа (K_1, K_2, K_1', K_2' и $p_1 + p_2$) будут, вообще говоря, зависеть от состава смешанного растворителя. Парциальную молярную потенциальную энергию вещества 3 получим, если возьмем частную производную от полной энергии раствора по числу молей 3-го компонента. При этом будем считать, что из-за малой растворимости вещества 3 молярные доли N_1 и N_2 компонентов 1-го и 2-го смешанного растворителя не будут зависеть практически от изменения растворимости вещества 3 и практически будет справедливо соотношение $N_1 + N_2 = 1$

$$\bar{u}_3 = \frac{\partial u}{\partial M_3} = (p_1\varepsilon_{31} + p_2\varepsilon_{32}) - \frac{1}{2}[p_1 (K_1 - K_1') + p_2(K_2 - K_2')]\, E. \quad (11)$$

Положим, что $K_1 - K_1' = K_2 - K'_2 = 2\alpha = \text{const}$, где 2α — это число молекул 1-го и 2-го сорта, которые замещает одна молекула 3-го сорта в сольватной оболочке молекул 1 и 2, когда молекула 3 находится по соседству с молекулой 1 или 2. Таким образом, мы положим, что число (2α) молекул, замещаемых одной молекулой 3-го сорта, одинаково в сольватных оболочках молекул 1-го и 2-го сорта и не зависит от состава раствора (в простейшем случае $2\alpha = 1$, т. е. молекула 3-го сорта замещает одну молекулу 1-го или 2-го сорта. Подставляя (9) в (11), получим

$$\bar{u}_3 = (p_1\varepsilon_{31} + p_2\varepsilon_{32} - \alpha\, p_1 + p_2)(\varepsilon_{11}N_1 + \varepsilon_{22}N_2 - \Delta N_1 N_2). \quad (12)$$

Заменяя $N_1 = \frac{p_1}{p_1 + p_2}$ и $N_2 = \frac{p_2}{p_1 + p_2}$, получим

$$\bar{u}_3 = p_1(\varepsilon_{31} - \alpha\varepsilon_{21}) + p_2\left(\varepsilon_{32} - \alpha\varepsilon_{22} - \frac{\Delta}{1 + \frac{p_2}{p_1}}\right). \quad (13)$$

Выразим числа p_1 и p_2 молекул 1 и 2 в сольватной оболочке вещества 3 через состав смешанного растворителя. Если считать расположение молекул в растворе вполне хаотичным, то

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{c_1}{c_2} = \frac{N_1}{N_2}, \quad (14)$$

где c_1 и c_2 — объемные концентрации в молях на литр соответственно веществ 1 и 2; N_1 и N_2 — соответствующие молярные доли.

Из (14) следует, что

$$p_1 = \beta c_1; \quad p_2 = \beta c_2; \quad p_1 + p_2 = \beta(c_1 + c_2). \quad (15)$$

Естественно предположить, что число молекул в сольватной оболочке молекулы 3 меняется пропорционально числу молекул в единице объема смешанного растворителя. Поэтому коэффициент β можно считать постоянной величиной, не зависящей от состава смешанного растворителя. Легко видеть далее, что

$$c_1 = \frac{1000 \cdot d}{m_1} - \frac{m_2}{m_1} c_2, \quad (16)$$

где d — удельный вес раствора; m_1 и m_2 — молекулярные веса веществ 1-го и 2-го сорта.

Подставляя (15) и (16) в (13), получим выражение для зависимости потенциальной энергии $\bar{u}_3$ от состава смешанного растворителя

$$\bar{u}_3 = a'' - b'' c_2 - \beta \cdot \Delta \cdot \frac{c_2}{1 + \frac{c_2}{c_1}} \quad (17)$$

$$\left.\begin{aligned} a'' &= \beta\cdot\frac{1000\cdot d}{m_1}(\varepsilon_{31}-\alpha\varepsilon_{11}),\\ b'' &= (-\varepsilon_{31})\left[\left(\frac{\varepsilon_{32}}{\varepsilon_{31}}-\frac{m_2}{m_1}\right)-\alpha\frac{\varepsilon_{11}}{\varepsilon_{31}}\left(\frac{\varepsilon_{22}}{\varepsilon_{11}}-\frac{m_2}{m_1}\right)\right].\end{aligned}\right\} \quad (18)$$

Подставляя (18) в (6), получим искомую зависимость растворимости вещества 3 от состава смешанного растворителя

$$\lg N_3 = a + bc_2 + f\frac{c_2}{1+\frac{c_2}{c_1}}, \quad (19)$$

$$\left.\begin{aligned} a &= a' - b'a'',\\ b &= b'b'',\\ f &= b'\beta\cdot\Delta.\end{aligned}\right\} \quad (20)$$

Условием роста растворимости вещества 3 с увеличением содержания вещества 2 в смешанном растворителе согласно (19) и (20) является следующее неравенство ($b > 0$ при условии f — мало)

$$\frac{\varepsilon_{32}}{\varepsilon_{31}} - \frac{m_2}{m_1} > \alpha\frac{\varepsilon_{11}}{\varepsilon_{31}}\left(\frac{\varepsilon_{22}}{\varepsilon_{11}} - \frac{m_2}{m_1}\right) \quad (21)$$

или

$$|\varepsilon_{32}| - \alpha|\varepsilon_{22}| > \frac{m_2}{m_1}(|\varepsilon_{31}| - \alpha|\varepsilon_{11}|),$$

где ε_{ij} — абсолютные значения потенциальных энергий (так как потенциальные энергии отрицательны).

Отсюда следует, что в частном случае, когда величины ε_{22} и ε_{11} близки между собой $\left(\varepsilon_{22} \cong \frac{m_2}{m_1}\varepsilon_{11}\right)$, вышеуказанным условием будет являться неравенство

$$|\varepsilon_{32}| > \frac{m_2}{m_1}|\varepsilon_{31}|. \quad (22)$$

Таким образом (в этом частном случае), энергия взаимодействия растворенного вещества со вторым компонентом смешанного растворителя должна быть больше по абсолютной величине, чем с первым для того, чтобы растворимость росла с увеличением содержания второго компонента в смеси.

Отметим еще раз, что все вышеизложенные выводы справедливы только в предположении, что растворы можно считать регулярными и что растворимость растворенного вещества мала.

Растворимость диметилглиоксима в водно-спиртовых смесях

Выведенная в предыдущем параграфе формула была проверена нами на примере растворимости диметилглиоксима в водно-спиртовых смесях. Опытные данные по растворимости диметилглиоксима в водно-спиртовых смесях при 25° были взяты нами из работы А. Стромберга и А. Зелянской. В этой работе при помощи метода амперометрического титрования (раствором никеля) была изучена растворимость диметилглиоксима в водно-спиртовых смесях в интервале концентраций от 0 до 96% спирта (этиловый спирт).

Применим формулу (19) к данному случаю. При этом будем считать для простоты, что $\Delta = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} - 2\varepsilon_{12}$ мало, т. е. что энергия взаимодействия между молекулами воды и спирта равна приблизительно среднему значению между энергиями взаимодействия одинаковых молекул

(воды или спирта). Тогда третьим слагаемым в формуле (19) можно пренебречь ($f = b'\beta\cdot\Delta \cong 0$) и мы получим

$$\lg N_{HD} = a + b\,[сп] \tag{23}$$

$$N_{HD} = \frac{[HD]}{[сп] + [H_2O] + [HD]} \simeq \frac{[HD]}{[сп] + [H_2O]}, \tag{24}$$

где a и b — константы, не зависящие от состава смешанного растворителя; [сп] — концентрация спирта в молях на литр; N_{HD} — молярная доля диметилглиоксима. Из-за малой растворимости диметилглиоксима можно при подсчете его молярной доли не учитывать число молей диметилглиоксима как слагаемое в знаменателе формулы (24). Результаты расчетов по формулам (23) и (24) и сравнение этих результатов с опытными данными представлены в табл. 1 и на рис. 1 и 2. Как видно из табл. 1 и рисунков, совпадение опытных и вычисленных значений рас-

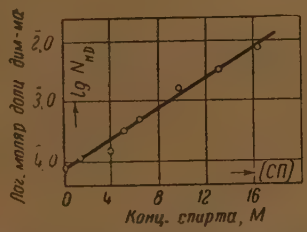


Рис. 1. Зависимость логарифма молярной доли диметилглиоксима от содержания спирта (M/л) в водно-спиртовой смеси

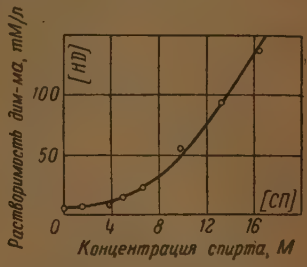


Рис. 2. Зависимость растворимости диметилглиоксима (m M/л) от содержания спирта (M/л) в водно-спиртовой смеси. Кружками обозначены опытные точки. Сплошная линия—теоретическая кривая, вычисленная по формуле (23)

творимости диметилглиоксима вполне удовлетворительное. На рис. 2 кружками обозначены опытные данные, а сплошной линией — вычисленные растворимости диметилглиоксима по формуле

$$\lg N_{HD} = \bar{5},92 + 0,118\,[сп]. \tag{25}$$

Формула (23) есть уравнение прямой в координатах $\lg N_{HD}$ и [сп]. Как видно из рис. 1, опытные точки в соответствии с теорией хорошо располагаются на прямой линии.

Из столбца 5 (табл. 1) видно, что общее число молей воды и спирта в 1 л раствора, которое подсчитывалось по формуле

$$[сп] + [H_2O] = \frac{1000\cdot d}{m_1} + \left(1 - \frac{m_2}{m_1}\right)[сп], \tag{26}$$

уменьшается более чем в 3 раза при переходе от водно-спиртовых смесей с бо́льшим содержанием воды к смесям с бо́льшим содержанием спирта. Это указывает на то, что сделанное нами предположение об изменении координационного числа молекулы растворенного вещества пропорционально общему числу молей в единице объема раствора совершенно необходимо в данном конкретном случае. Из формулы (23) и (24) получаем, что

$$\lg[HD] = a + b[сп] + \lg([сп] + [H_2O]). \tag{27}$$

Таким образом, концентрация диметилглиоксима (в mM/л) меняется в зависимости от концентрации спирта несколько слабее, чем по экспо-

ненциальному закону. Это можно объяснить тем, что член $\lg [[сп] + [H_2O]]$ уменьшается с увеличением содержания спирта в водно-спиртовой смеси.

Удовлетворительное совпадение формулы (25) с опытными данными показывает, что предположения, сделанные выше, оправдываются в случае растворов диметилглиоксима в водно-спиртовых смесях, т. е. это означает, что водно-спиртовые смеси можно по отношению к явлениям растворимости рассматривать как регулярный раствор, причем энергию взаимодействия разноименных молекул (ε_{12}) можно считать приблизительно среднеарифметической между энергиями ε_{11} и ε_{22}.

При применении формулы (20) к другим опытным данным по растворимости веществ следует иметь в виду условия и упрощения, которые были сделаны при выводе этой формулы.

Приношу благодарность С. В. Карпачеву за предложение использовать теорию регулярных растворов для решения вопроса о влиянии природы смешанного растворителя на растворимость.

Таблица 1

Конц. спирта		Опытн. раств. д г [HD] m*M*/л	Уд. вес раствора *d* t 25°C г/см³	[сп]+[H_2O] *M*/л	Опытные данные		Вычислено по формулам (25) и (24)	
об. %	[сп] *M*/л				$N_{HD} \times 10^4$	$4+\lg N_{HD}$	$4+\lg N_{HD}$	[D] m*M*/л
0,0	0,0	(4,6)	0,998	55,5	0,84	1,92	1,92	4,61
1,0	0,2	4,7	0,998	55,2	0,85	1,93	1,93	4,9
9,6	1,6	6,1	0,982	52,0	1,17	0,07	0,10	6,5
19,2	3,9	7,5	0,968	47,6	1,58	0,20	0,40	11,9
28,8	4,9	13,4	0,960	45,7	2,90	0,46	0,50	14,4
38,4	6,6	23,1	0,946	42,2	5,50	0,74	0,72	22,2
57,6	9,8	55,0	0,910	35,2	17,0	1,24	1,10	44,4
76,8	13,1	93,0	0,862	27,4	34,4	1,54	1,50	86,6
96,0	16,4	137,0	0,802	19,0	72,0	1,86	1,88	144,0

Выводы

1. Статистическая теория регулярных растворов Жуховицкого распространена на случай растворимости малорастворимого неэлектролита в смешанном бинарном растворителе.

Выведена формула, дающая зависимость растворимости вещества от состава бинарного смешанного растворителя.

2. На примере растворов диметилглиоксима в водно-спиртовых смесях показано соответствие выведенной формулы с опытными данными.

Уральский филиал
Академии Наук СССР
Лаборатория аналитической химии
Свердловск

Поступила
13.V.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Семенченко, Физическая теория растворов (монография), ГИТТЛ, стр. 282, 1941
2. Е. Ахумов, ЖОХ, **9**, 1207, 1220, 1939.
3. А. Жуховицкий, Acta physicochimica URSS, **10**, 508, 1944.
4. Г. Гильдебранд, Растворимость неэлектролитов, Москва, ГОНТИ, стр. 49, 1938.

О РАСТВОРИМОСТИ ДИМЕТИЛГЛИОКСИМА В ВОДНО-АММИАЧНО АММОНИЙНЫХ СМЕСЯХ*

А. Г. Стромберг

1

В работе А. Стромберга и А. Зелянской при помощи метода амперметрического титрования была изучена растворимость диметилглиоксима в водно-спиртовых и водно-аммиачно-аммонийных смесях. При этом было установлено, что характер зависимости растворимости диметилглиоксима** от состава смешанного растворителя сильно различается в водно-спиртовых и водно-аммиачных растворах.

В водно-спиртовых растворах зависимость растворимости дг от содержания спирта имеет экспоненциальный характер. В работе Стромберга [1] было показано, что термодинамическое и статистико-механическое рассмотрение вопроса приводит к следующей теоретической формуле

$$\lg N_{HD} = a + b\,[\text{сп}], \qquad (1)$$

где $N_{HD} = \frac{[HD]}{[H_2O] + [\text{сп}]}$ — молярная доля *** дг в растворе; [сп] и $[H_2O]$ содержание в водно-спиртовой смеси в молях на литр соответственно воды и спирта; [HD] — дг в молях на литр; a и b — коэффициенты, не зависящие от состава раствора. Причиной изменения растворимости дг в водно-спиртовой смеси является изменение парциальной молярной потенциальной энергии дг в водно-спиртовой смеси с составом смешанного растворителя. При этом предполагалось, что никаких химических взаимодействий между дг и растворителем не происходит и что дг находится в растворе в виде недиссоциированных молекул. Теоретическая формула (1) находится в хорошем согласии с опытными данными. В координатах $\lg N_{HD}$ и [сп] опытные точки располагаются вдоль прямой линии во всем интервале составов смешанного растворителя от 0 до 96 об.% спирта. Вычисленные по уравнению этой прямой

$$\lg N_{HD} = \bar{5},920 + 0,118\,[\text{сп}] \qquad (2)$$

растворимости дг хорошо согласуются с опытными данными.

Совсем иной характер имеет зависимость растворимости дг в водно-аммиачной смеси от содержания аммиака в смешанном растворителе. Уже в области небольших концентраций аммиака (от 0,01 до 0,20 моля в литре аммиака) наблюдается резкое возрастание растворимости дг. Далее рост растворимости дг замедляется и кривая в координатах [D] и $[NH_3]$ имеет приблизительно параболический характер. При больших концентрациях аммиака (больше 6 молей в литре аммиака) кривая опять загибается кверху приблизительно по экспоненциальному закону (см. рис. 3). Добавка хлористого аммония к водно-аммиачной смеси постоянного состава вызы-

---

* Доложено на научном собрании Института химии и металлургии Уральского филиала АН СССР 5 марта 1948 г., г. Свердловск.

** Далее дг.

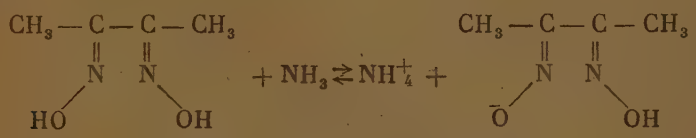
*** Из-за малой растворимости дг величиной [HD] как слагаемым в знаменателе выражения для N_{HD} можно пренебречь.

вает резкое понижение растворимости дг при малых содержаниях хлористого аммония (от 0,01 до 0,2 моля в литре хлористого аммония), а затем при дальнейшем увеличении содержания хлористого аммония растворимость дг стремится к некоторому постоянному пределу.

Цель настоящей работы объяснить эти опытные факторы на основе определенных физических представлений о природе растворов дг в водно-аммиачно-аммонийных смесях.

2. Растворимость дг в водно-аммиачных смесях

Мы предположили, что в водно-аммиачных смесях молекулы дг реагируют с аммиаком с образованием аммонийной соли, полностью диссоциированной на ионы. В литературе [3] мы никаких указаний на образование аммонийной соли дг в аммиачных растворах дг не нашли. Однако, учитывая строение и свойства молекулы дг, наличие такой химической реакции



или $HD + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + D^-$, (3)

по нашему мнению, вполне правдоподобно и опыты по измерению электропроводности аммиачных растворов дг подтверждают это (см. § 4).

Как известно, при взаимодействии никеля с дг никель замещает водород только в одной гидроксильной группе. Поэтому есть все основания полагать, что и в аммонийной соли дг только один водород будет замещен на ион аммония.

В соответствии с вышесказанным мы представляем себе следующим образом природу растворов дг в аммиаке. Так же как и в водно-спиртовых растворах, имеется равновесие между молекулами дг в твердом кристаллическом дг и молекулами дг в водно-аммиачном растворе.

$$HD_{тв} \rightleftarrows HD_{раств} \qquad (4)$$

При этом логарифм молярной доли молекул дг в водно-аммиачном растворе по аналогии с формулой (1) для водно-спиртового раствора дг зависит линейно от концентрации аммиака

$$\lg N_{HD} = a + b\,[NH_3]. \qquad (5)$$

Но, кроме того, в аммиачном растворе дг существует еще химическое равновесие (3), благодаря взаимодействию дг с аммиаком с образованием аммонийной соли дг. Таким образом, полная растворимость дг (D) в водно-аммиачной смеси будет состоять из двух слагаемых: из концентрации молекул дг (HD) и из концентрации аммнийной соли дг (D^-)

$$[D] = [HD] + [D^-]. \qquad (6)$$

Зависимость концентрации молекул дг от концентрации аммиака определяется формулой (5). Таким образом, для того чтобы найти зависимость полной растворимости дг концентрации аммиака, нужно установить, как зависит от содержания аммиака в водно-аммиачной смеси концентрация (D^-) аммонийной соли дг.

Для решения этого вопроса напишем выражение для константы равновесия химической реакции (3)

$$K_c = \frac{a_{NH_4^+} \cdot a_{D^-}}{a_{NH_3} \cdot a_{HD}} \tag{7}$$

(a_i активности).

Поскольку растворимость дг в водно-аммиачных смесях мала, концентрация ионов в растворе также будет мала, ионная сила раствора будет близка к нулю и коэффициенты активности близки к единице. Поэтому для рассматриваемого случая мы можем заменить с достаточной степенью точности активности через концентрации и написать

$$K_c = \frac{[NH_4^+] \cdot [D^-]}{[NH_3] \cdot [HD]}. \tag{8}$$

Если пренебречь диссоциацией аммиака на ионы, то из уравнения реакции (3) следует, что

$$[NH_4^+] = [D^-], \tag{9}$$

и, следовательно,

$$K_c = \frac{[D^-]^2}{[NH_3] \cdot [HD]}. \tag{10}$$

Предположение (9) кажется на первый взгляд слишком большим упрощением, так как аммиак является слабым электролитом и диссоциирует частично на ионы в растворе

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-. \tag{11}$$

При этом концентрация гидроксильных ионов в чистом аммиаке, вычисленная по формуле

$$[OH^-] = K_a^{1/2} \cdot [NH_3]^{1/2}, \tag{12}$$

где $K_a = 4{,}7 \cdot 10^{-5}$ — константа диссоциации аммиака (если все концентрации выражены в молях на литр), оказывается сравнимой с концентрацией дг (табл. 1, столбцы 2, 8 и 11). Однако если учесть, что дг в аммиачном растворе частично находится в виде аммиачной соли в результате реакции (3), то очевидно, что концентрацию гидроксильных ионов нужно вычислить по формуле

$$[OH^-] = -\frac{1}{2}[D^-] \pm \sqrt{\frac{1}{4}[D^-]^2 + K_a[NH_3]}. \tag{13}$$

Расчеты по этой формуле показывают, что концентрация ионов гидроксила (а, следовательно, и ионов аммония согласно уравнению (11) за счет диссоциации аммиака значительно уменьшается в присутствии аммонийной соли дг (табл. 1, столбец 12). Таким образом, действительно без большой погрешности можно считать равенство (9) справедливым в аммиачных растворах дг. Из формулы (10) легко получаем искомую зависимость для концентрации аммонийной соли дг от содержания аммиака в водно-аммиачной смеси

$$[D^-] = K_c^{1/2} \cdot [HD]^{1/2} \cdot [NH_3]^{1/2}. \tag{14}$$

Подставляя (14) в (6), получим выражение для зависимости полной растворимости дг от концентрации аммиака

$$[D] = [HD] + K_c^{1/2} \cdot [HD]^{1/2} \cdot [NH_3]^{1/2}. \tag{15}$$

Для того чтобы проверить, насколько уравнение (15) соответствует экспериментальным данным, рассмотрим сначала область малых концентраций аммиака (меньше $2M$ NH_3).

Как было установлено в работе Стромберга и Зелянской [1] для водно-спиртовых смесей, в области малых концентраций спирта растворимость дг меняется очень незначительно с концентрацией спирта. Поэтому можно

полагать, что и в водно-аммиачных смесях растворимость молекул дг будет незначительно изменяться при малых концентрациях аммиака. Для сравнения уравнения (14) с опытными данными мы приближенно получим, что

$$[HD] \cong const \quad при \quad [NH_3] < 2M. \tag{16}$$

С учетом условия (16) уравнение (15) примет вид

$$[D] = A + B\,[NH_3]^{1/2}, \tag{17}$$

где A и B — коэффициенты, не зависящие от концентрации аммиака (при $[NH_3] < 2M$).

Из уравнения (17) следует, что при малых концентрациях аммиака растворимость дг должна линейно зависеть от корня квадратного из концентрации аммиака. Как видно из рис. 1, это предсказание теории очень хорошо согласуется с экспериментальными данными. Первые восемь точек на графике в координатах [D] и $[NH_3]^{1/2}$ в интервале концентраций аммиака от 0,01 и до 2,0 M очень хорошо располагаются на одной прямой. Заметим при этом, что если бы мы предположили, что в обоих гидроксильных группах дг оба водорода замещаются ионами аммония, то для зависимости растворимости дг от концентрации аммиака мы имели бы выражение (при малых концентрациях аммиака):

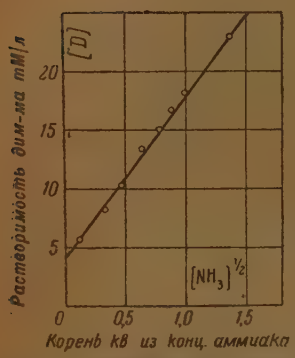


Рис. 1. Зависимость растворимости дг от корня квадратного из концентрации аммиака в водно-аммиачной смеси

$$[D] = A + B\,[NH_3]^{3/2} \quad при \quad [NH_3] < 2M. \tag{18}$$

Легко видеть, что на графике в координатах (D) и $(NH_3)^{3/2}$ опытные точки по растворимости дг располагаются при этом не на прямой, а на кривой линии. Это можно рассматривать, как добавочное указание на правильность предположения о реагировании аммиака с дг по уравнению (3).

Для того чтобы проверить, насколько хорошо формула (15) согласуется с опытными данными во всем интервале концентраций аммиака от 0 до 10,0 M, нужно определить константы a, b и K_c в формулах (5), (14) и (15) и затем по формулам (5) и (14) вычислить концентрацию молекул дг (HD) и аммонийной соли дг (D^-) при каждой концентрации аммиака. Сумма этих двух величин согласно формуле (28) даст вычисленное значение полной растворимости дг при каждой концентрации аммиака. Результаты этих расчетов приведены в табл. 1. Для оценки численного значения констант a, b и K_c поступим следующим образом. Положим вначале, что при малых концентрациях аммиака концентрация молекул дг в водно-аммиачных растворах такая же, как в водно-спиртовых растворах при тех же концентрациях спирта. Как показали дальнейшие расчеты, это предположение очень близко к действительности. Пользуясь этими значениями концентрации молекул дг (HD), можно вычислить значения константы K_c при нескольких концентрациях аммиака в интервале концентраций от 0,01 до 1,0 M NH_3 по формуле

$$K_c = \frac{([D] - [HD])^2}{[HD]\cdot[NH_3]}, \tag{19}$$

Среднее значение K_c из шести значений оказалось равным $K_c = 3{,}7\cdot10^{-2}$ (все концентрации в mM/л). Далее с помощью константы K_c были вычислены по формуле (19) концентрации молекул дг во всем интервале

концентраций аммиака от 0,01 до 10,0 M NH_3 (табл. 1, столбец 4). В случае справедливости формулы (5), вычисленные по формуле (19) концентрации молекул дг должны расположиться на одной прямой линии на графике в координатах $\lg N_{HD}$ и (NH_3). Как показывает рис. 2, точки, вычисленные по формуле (19), удовлетворительно располагаются вблизи прямой линии:

$$\lg N_{HD} = \bar{5},87 + 0,060\,[NH_3] \tag{20}$$

во всем интервале концентраций аммиака, в соответствии с формулой (20). Правда, более внимательное рассмотрение рис. 2 показывает, что точки на графике располагаются на кривой, слегка выпуклой к оси абсцисс.

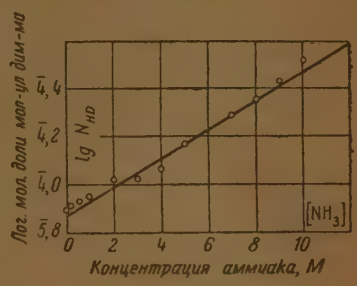


Рис. 2. Зависимость логарифма молярной доли молекул дг от концентрации аммиака в водно-аммиачной смеси. Кружками обозначены концентрации молекул дг, рассчитанные по формуле (20).

Если считать, что соображения, развитые в работе Стромберга [2], справедливы для молекул дг в случае растворов дг в водно-аммиачных смесях, то слегка криволинейный характер зависимости $\lg N_{HD}$ от $[NH_3]$ можно объяснить тем, что предположение

$$\Delta = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} - 2\varepsilon_{12} = 0 \tag{21}$$

(ε_{11}, ε_{22} и ε_{12} — потенциальные энергии взаимодействия двух соседних одноименных или разноименных молекул воды и аммиака), которое делалось в случае водно-спиртовых смесей, не является более справедливым в водно-аммиачных смесях. И нужно предположить, что разноименные молекулы (аммиака и воды) взаимодействуют слабее, чем одноименные, т. е. что

$$2\,|\,\varepsilon_{12}\,| < |\,\varepsilon_{11}\,| + |\,\varepsilon_{22}\,|\,. \tag{22}$$

Тогда, учитывая, что потенциальные энергии имеют отрицательный знак, мы получим следующую зависимость

$$\lg N_{HD} = a + b\,[NH_3] - CN_{H_2O}\,[NH_3] \tag{23}$$

(C — положительная величина). Поскольку молярная доля воды N_{H_2O} уменьшается с увеличением концентрации аммиака, то это обстоятельство, согласно формуле (23), приведет к искривлению кривой кверху в координатах $\lg N_{HD}$ и $[NH_3]$. Однако, имея в виду, что отклонение опытных точек от прямолинейности небольшое, мы для простоты в дальнейших расчетах будем пользоваться формулой (20).

Пользуясь значением (HD), вычисленным по формуле (20) (табл. 1, столбец 8), и опытными значениями растворимости дг (табл. 1, столбец 2), можно вычислить константу равновесия K_c во всем интервале концентраций аммиака от 0,1 до 10,0 M.

Как видно из табл. 1 (столбец 3), постоянство K_c получается удовлетворительным. Среднее из 15 величин значение $K_c = 3,84 \cdot 10^{-2}$ лишь немного отличается от приближенного значения $K_c = 3,7 \cdot 10^{-2}$, которое было подсчитано выше. Таким образом, мы получили следующие значения трех интересующих нас констант

$$K_c = 3{,}84 \cdot 10^{-2}; \quad a = 5{,}87; \quad b = 0{,}060. \qquad (21)$$

Теперь, пользуясь этими значениями констант, можно вычислить зависимость концентрации молекул дг (HD), анионов дг (D^-) и полной растворимости дг (D) от концентрации аммиака по формулам (5), (14) и (6). Результаты этих расчетов представлены в табл. 1 (столбцы 8, 9 и 10) и на рис. 3. Кружками обозначены опытные данные по зависимости рас-

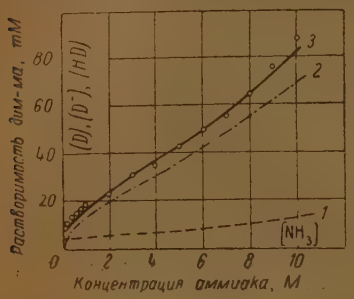


Рис. 3. Зависимость растворимости дг от концентрации аммиака в водно-аммиачной смеси. *1* — зависимость концентрации молекул дг от концентрации аммиака, соответствующая теоретической прямой на рис. 2. *2* — зависимость концентрации анионов дг от концентрации аммиака, рассчитанная по формуле (14): *3* — зависимость растворимости дг, полученная теоретически путем графического сложения кривых *1* и *2* в соответствии с формулой (6). Кружками обозначены опытные данные по растворимости дг

творимости дг от концентрации аммиака. Как видно из рис. 3, вычисленная кривая зависимости растворимости дг от концентрации аммиака удовлетворительно согласуется с опытными данными во всем интервале кон-

Таблица 1

Опытные данные		$K_c \cdot 10^3 = \frac{[(D)-(HD)]^2}{(HD)\cdot(NH_3)}$	Концентрация молекул дг				Вычисленная растворимость дг			Концентрация гидроксильных ионов	
(NH_3) mM/л	[D] mM/л		(HD) по формуле (19) mM/л	$(H_2O)+(NH_4OH)$ M/л	$N_{HD}10^3$	$5+\lg N_{HD}$	(HD) по формуле (20) mM/л	(D^-) по формуле (14) mM/л	(D)=(HD)+(D^-) mM/л	в чистом NH_3 по формуле (12) mM/л	в растворе в NH_3 по формуле (13) mM/л
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0	(4,6)	—	—	55,5	0	—	—	—	—	—	—
10	5,7	—	4,5	55,5	8,1	0,91	4,11	1,2	5,3	0,42	0,1
100	8,3	4,0	4,3	55,4	7,8	0,89	4,16	3,9	8,1	1,3	0,4
200	10,3	4,4	4,5	55,2	8,2	0,91	4,20	5,6	9,8	1,9	0,5
400	13,3	4,7	4,9	55,0	(8,9)	(0,95)	4,27	7,9	12,2	2,7	0,8
600	14,9	4,3	4,7	54,7	8,6	0,93	4,34	9,8	14,1	3,3	0,9
800	16,5	4,0	4,8	54,4	8,8	0,94	4,47	11,5	16,0	3,8	1,1
1000	18,1	4,0	4,8	54,2	8,9	0,95	4,61	13,1	17,7	4,2	1,3
2000	23,0	3,0	5,6	52,9	10,6	1,02	5,2	19,7	24,9	6,0	1,7
3000	30,5	3,6	5,5	51,5	10,7	1,03	5,8	25,4	31,2	7,4	1,8
4000	34,8	3,1	5,8	50,2	11,6	1,07	6,5	31,0	37,5	8,5	2,1
5000	42,5	3,5	7,3	48,9	14,9	1,17	7,2	36,5	43,7	9,5	2,7
6000	49,6	3,5	7,6	47,5	16,0	1,20	8,1	42,5	50,6	10,4	2,4
7000	56,0	3,5	9,0	46,2	19,5	1,29	9,0	48,2	57,2	11,2	2,4
8000	64,3	3,7	10,3	44,9	23,0	1,36	10,1	54,6	64,7	12,0	2,5
9000	76,0	4,0	12,0	43,5	27,6	1,44	11,5	61,8	73,3	12,7	2,4
10000	87,2	4,3	14,2	42,2	33,6	1,53	12,8	68,7	81,5	13,4	2,5

центраций аммиака. Резкое возрастание растворимости дг при малых концентрациях аммиака связано с наличием химического процесса (3). Однако кривая не имеет правильной параболической формы и при больших концентрациях аммиака снова загибается кверху в связи с возрастанием концентрации молекул дг из-за сольватационного эффекта при больших концентрациях аммиака.

3. Влияние хлористого аммония на растворимость дг в водно-аммиачных смесях

Изменение растворимости дг в водно-аммиачной смеси данного состава при различном содержании хлористого аммония является серьезным пробным камнем для проверки правильности развитых выше теоретических представлений о природе растворов дг в водно-аммиачных смесях, так как зависимость растворимости дг от концентрации хлористого аммония можно заранее рассчитать. Таким образом, совпадение или несовпадение вычисленных и опытных значений растворимости дг при разных концентрациях хлористого аммония должно указать на правильность или неправильность сделанных выше теоретических расчетов. Очевидно, что если действительно в водно-аммиачной смеси имеет место химическое равновесие (3), то, согласно принципу подвижного равновесия Ле-Шателье, увеличение концентрации хлоистого аммония должно сместить равновесие влево. Это должно привести к уменьшению концентрации анионов дг, а концентрация молекул дг останется неизменной. Общая растворимость дг при этом, согласно формуле (6), должна понизиться. Очевидно также, что предельным значением, к которому должна стремиться растворимость дг при больших концентрациях хлористого аммония (и постоянной концентрации аммиака), должна быть концентрация молекул дг, которая определяется сольватационным эффектом в данной водно-аммиачной смеси согласно формуле (20).

Для того чтобы теоретически вычислить кривую зависимости растворимости дг от концентрации хлористого аммония, воспользуемся формулой (7) для константы равновесия химической реакции (3). При наличии в растворе хлористого аммония в большой концентрации мы не можем заменить активности ионов их концентрациями, так как ионная сила раствора при этом существенно отлична от нуля, и, следовательно, коэффициенты активности ионов будут значительно отличаться от единицы. Но коэффициенты активности молекул, как известно, меняются гораздо слабее, чем коэффициенты активности ионов, и поэтому для молекул мы можем заменить активности через концентрации и написать

$$K_c = \frac{a_{NH_4^+} \cdot a_{D^-}}{[NH_3] \cdot [HD]}. \qquad (22)$$

Если состав водно-аммиачной смеси остается постоянным, то концентрция аммиака в формуле (22) будет постоянной величиной. Концентрация молекул дг также будет постоянной величиной, так как, согласно формуле (20), она зависит только от концентрации аммиака из-за сольватационного эффекта. Влияние хлористого аммония на сольватационный эффект и, следовательно, на концентрацию молекул дг, можно не учитывать, так как концентрация хлористого аммония в наших опытах не превышала 1 M, а сольватационный эффект, как мы видели выше, проявляется заметным образом только при больших концентрациях. Учитывая эти замечания, мы можем написать

$$a_{D^-} = \frac{K'}{a_{NH_4^+}}, \qquad (23)$$

где $K' = K_c \cdot (NH_3) \cdot (HD) = const$ в условиях рассматриваемых экспериментов. Логарифмируя уравнение (23), получим

$$\lg a_{D^-} = \lg K' - \lg a_{NH_4^+} \tag{24}$$

Константу $\lg K'$ можно подсчитать на основе данных предыдущего параграфа. Согласно (21), $K_c = 3{,}6 \cdot 10^{-2}$. В рассматриваемых нами экспериментах $[NH_3] = 1$ $M = const$. Согласно (20), получаем $[HD] = 4{,}6$ m M/л. Отсюда

$$\lg K' = \lg 3{,}6 \cdot 10^{-2} \cdot 1000 \cdot 4{,}6 = \lg 166 = 2{,}20, \tag{25}$$

и, следовательно,

$$\lg a_{D^-} = 2{,}20 - \lg a_{NH_4^+}. \tag{26}$$

Уравнение (26) описывает зависимость растворимости дг от концентрации хлористого аммония, если исходить из теоретических соображений, развитых в предыдущем параграфе. Согласно этому уравнению, растворимость дг должна меняться с концентрацией хлористого аммония таким образом, что логарифм активности анионов дг в зависимости от логарифма активности ионов аммония (на графике в координатах $\lg a_{D^-}$ и $\lg a_{NH_4^+}$) должен изображаться прямой линией с угловым коэффициентом, равным единице, и отсекающей на оси ординат (при $\lg a_{NH_4^+} = 0$) отрезок, равный $\lg a_{D^-} = 2{,}20$. В то же время величины $\lg a_{D^-}$ и $\lg a_{NH_4^+}$ можно вычислить по опытным данным зависимости растворимости дг от концентрации хлористого аммония и проверить, насколько эти опытные данные согласуются с теоретической прямой, даваемой уравнением (26). В самом деле, легко видеть, что в рассматриваемых растворах справедливы следующие соотношения

$$\left.\begin{aligned} a_{D^-} &= f_{D^-}[D^-] = f_{D^-}[(D) - (HD)], \\ a_{NH_4^+} &= f_{NH_4^+}[NH_4^+] = f_{NH_4^+}[(NH_4Cl) + (D) - (HD)]. \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Таблица 2

$[NH_4Cl]$ mM/л	$[D]$ mM/л	f_{NH_4Cl}	$a_{NH_4^+}$ mM/л	a_{D^-} mM/л	$\lg a_{NH_4^+}$	$\lg a_{D^-}$	$\lg a_{NH_4^+} + \lg a_{D^-}$
1	2	3	4	5	6	7	8
0	18,1	1,0	13,1	13,10	1,12	1,12	2,24
10	15,8	0,88	18,3	9,50	1,26	0,98	2,24
50	10,3	0,78	43,1	4,10	1,63	0,61	2,24
100	8,8	0,74	76,8	2,80	1,89	0,45	2,24
200	7,9	0,69	140	2,00	2,15	0,30	1,45
400	7,0	0,63	253	1,26	2,40	0,10	2,50
600	6,8	0,60	360	0,72	2,56	$\bar{1}$,86	2,42
800	5,8	0,59	472	0,47	2,67	$\bar{1}$,67	2,34
1000	5,3	0,58	580	0,17	2,76	$\bar{1}$,23	1,99

Коэффициенты активности анионов дг и ионов аммония можно считать приближенно равными между собой и равными среднему коэффициенту активности хлористого аммония в чистой воде при данной концентрации хлористого аммония (5)

$$f_{NH_4^+} = f_{D^-} = f_{NH_4Cl}, \tag{28}$$

так как коэффициенты активности в первую очередь зависят от валентности ионов и ионной силы раствора. Результаты этих расчетов приве-

ены в табл. 2 и на рис. 4 и 5. Как видно из рис. 4, опытные точки (белые кружки) хорошо ложатся на теоретическую прямую (26), что указывает на правильность развитых нами в предыдущем параграфе соображений о природе растворов дг в водно-аммиачных смесях. Аналитически справедливость формулы (26) должна подтверждаться тем, что

$$\lg a_{D^-} + \lg a_{NH_4^+} = 2{,}20 = \text{const}. \qquad (29)$$

Действительно, из табл. 2 (столбец 8) видим, что сумма логарифмов активностей ионов аммония и анионов дг является постоянная величина, почти равная теоретической константе 2,20. На рис. 5 сплошной линией

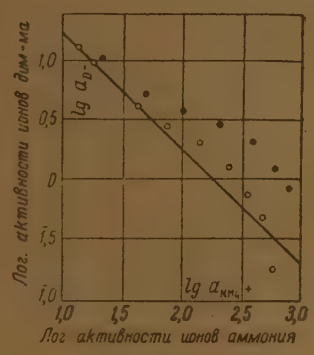


Рис. 4

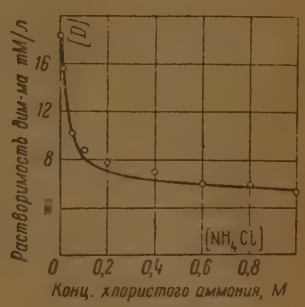


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость логарифма активности анионов дг от логарифма активности ионов аммония в водно-аммиачно-аммонийной смеси при постоянной концентрации аммиака (1 $M NH_3$) и переменной концентрации хлористого аммония. Прямая линия на графике построена по теоретической формуле (26). Кружками обозначены логарифмы активности, вычисленные по опытным данным по формуле (27). Черными точками обозначены логарифмы концентраций (без учета коэффициентов активности)

Рис. 5. Зависимость растворимости диметилглиоксима от концентрации хлористого аммония. Кривая соответствует теоретической прямой на рис. 4. Кружками обозначены опытные данные по растворимости дг

проведена теоретическая зависимость растворимости дг от концентрации хлористого аммония, вычисленная по формуле (26). Как видно из рис. 5, опытные точки почти точно ложатся на теоретическую кривую во всем интервале концентраций хлористого аммония, причем кривая в соответствии с опытными данными стремится к предельному значению растворимости дг $[D] \simeq 5$ mM/л при больших концентрациях хлористого аммония. Это предельное значение растворимости дг в соответствии с нашими теоретическими соображениями почти в точности соответствует концентрации молекул дг в данной водно-аммиачной смеси, вычисленной по формуле (20),

$$[D] \cong [HD] = 4{,}6 \text{ m } M/\text{л при } [NH_4] = 1M. \qquad (30)$$

Если бы мы предположили, так же как в § 2, что в обоих гидроксилах молекулы дг водороды замещены ионами аммония, то вместо формулы (24) имели бы

$$\lg a_{D^-} = \lg K' - 2\lg a_{NH_4^+}. \qquad (31)$$

Эта формула, как легко убедиться из рис. 4, значительно хуже согласуется с опытными данными, что еще лишний раз указывает на правильность предположения о реагировании дг с аммиаком по уравнению (3).

4. Экспериментальное изучение электропроводности дг в водно-спиртовых и водно-аммиачных смесях

Описанные в предыдущих параграфах теоретические соображения о природе растворов дг в водно-спиртовыхи водно-аммиачных смесях были

подтверждены нами путем измерения электропроводности этих растворов. В самом деле, легко видеть, что измерение электропроводности этих растворов может служить надежной проверкой сделанных выше предположений для объяснения опытных фактов по растворимости дг. В § 1 мы предположили, что в водно-спиртовых смесях дг находится в виде недиссоциированных молекул. Следовательно, такой раствор должен обладать очень малой электропроводностью. В § 2 мы предположили, что в водноаммиачных растворах дг имеет место химическая реакция с образованием аммонийной соли дг, диссоциированной на ионы. Поскольку аммиак есть слабый электролит, а аммонийная соль дг — электролит сильный, то хотя концентрация дг значительно меньше концентрации аммиака, электропроводность раствора аммиака в присутствии дг должна заметно увеличиваться. Проведенные нами опыты полностью подтвердили эти ожидаемые результаты. Измерения проводились на мостике Кольрауша с тональным генератором звуковой частоты и телефоном, включенном через усилитель, для фиксации равновесия в мостике. Емкостное сопротивление компенсировалось путем последовательного включения с электролизером катушки с переменной индукцией. Благодаря этому минимум звука был очень резкий и фиксировался обычно в пределах одного миллиметра на линейке длиной 100 см. Исследуемый раствор помещался в термостат при 25° С в сосудике для электропроводности с платинированными электродами с притертой пробкой, чтобы гарантировать от возможности испарения аммиака во время опыта.

Таблица 3

№ по пор.	Состав раствора				Удельная электропроводность	
	Спирт C_2H_5OH об. %	NH_3 M	дг mM/л	NH_4Cl mM/л	$\varkappa \cdot 10^6$ Ω^{-1} см$^{-1}$	$\Delta\varkappa \cdot 10^6$ Ω^{-1} см$^{-1}$
1	50,0	—	—	—	0,076	—
2	50,0	—	5	—	0,080	0,004
3	50,0	—	—	5	2,10	2,02
4	—	0,1	—	—	2,62	—
5	—	0,1	5	—	3,23	0,61
6	—	0,1	—	5	6,47	3,85
7	—	нет	—	5	4,67	4,67

Некоторые результаты проведенных нами измерений приведены в табл. 3. Как видно из табл. 3, добавка 5 m M/л дг к 50%-ному спирту практически не меняет электропроводности раствора. Некоторое увеличение удельной электропроводности ($\Delta\varkappa = 4 \cdot 10^{-7}$ Ω^{-1} см$^{-1}$), которое приведено в таблице, лежит почти в пределах точности эксперимента и, вероятно, связано с наличием незначительных примесей в твердом дг. Следует отметить, что при проведении предварительных опытов с обычным продажным препаратом дг мы получили возрастание электропроводности в 10 раз большее, чем приводимая в таблице цифра. Цифра в таблице получена нами после многократного промывания этого препарата дг на фильтре дестиллированной водой. Для сравнения нами была измерена также удельная электропроводность хлористого аммония в 50%-ном спирте, взятого в той же концентрации (5 mM/л), как и дг (табл. 3, опыт 3). Как видно из табл. 3, удельная электропроводность хлористого аммония оказалась в 500 раз больше, чем удельная электропроводность дг. На основании наших опытов мы не можем сказать, находится ли дг в водноспиртовом растворе полностью в виде недиссоциированных молекул или только некоторая очень незначительная часть этих молекул (около 0,1%

или меньше) диссоциирована на ионы. Вообще говоря, химические свойства дг допускают возможность предположить наличие такой диссоциации с образованием иона гидроксония

$$HD + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ - D^-. \qquad (32)$$

Для безошибочного и надежного ответа на этот вопрос требуется проведение большего количества и более тщательно поставленных опытов. В настоящей работе мы не сделали этого, так как для поставленной нами задачи это не имеет значения. Во всяком случае наши опыты показали, что дг в водно-спиртовых смесях полностью или почти полностью (на 99,9%) находится в растворе в виде недиссоциированных молекул, что вполне подтверждает сделанные нами в § 1 предположения.

Из табл. 3 видно, что добавка 5 mM/л дг к водно-аммиачной смеси (0,1 M NH_3) увеличивает удельную электропроводность на $0,61 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$ см$^{-1}$ (опыт 4 и 5 в табл. 3). Таким образом, удельная электропроводность дг в водно-аммиачной смеси в 100 раз больше, чем удельная электропроводность дг в той же концентрации в водно-спиртовой смеси. Это указывает на то, что диметилглиоксим в значительной своей части переходит в соединение, диссоциированное на ионы. Очевидно, наиболее простое (а может быть, и единственное) объяснение состоит в предположении о наличии химического реагирования между аммиаком и диметилглиоксимом с образованием диссоциированной аммонийной соли

$$HD + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + D^-. \qquad (33)$$

Добавка 5 mM/л хлористого аммония к 0,1 M аммиаку увеличивает удельную электропроводность раствора на $3,85 \cdot 10^{-4}$ Ω^{-1} см$^{-1}$ (опыт 6 в табл. 3). Сравнение опытов 5 и 6 в табл. 3 показывает, что дг изменяет удельную электропроводность 0,1 M раствора аммиака в 6 раз меньше, чем хлористый аммоний в той же концентрации. Этим цифрам нельзя придавать точного значения, так как сравнение опытов 6 и 7 (табл. 3) показывает, что удельные электропроводности аммиака и хлористого аммония не складываются аддитивно, а их суммарная электропроводность меньше, чем сумма их электропроводностей, когда они находятся в растворе порознь (табл. 3, опыты 4, 6, 7; $2,62+4,67 > 6,47$). Это следует, повидимому, объяснить главным образом тем, что в водном растворе $NH_4OH + NH_4Cl$ понижается удельная электропроводность аммиака за счет уменьшения его степени диссоциации в присутствии одноименного иона. Так, например, из сравнения опытов 4, 6 и 7 в табл. 3 следует сделать вывод, что в водном растворе 0,1 M NH_4OH + $5 \cdot 10^{-3} M$ NH_4Cl удельная электропроводность аммиака равна $1,80 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$ см$^{-1}$ (вместо $2,62 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$ см$^{-1}$ без NH_4Cl), если принять, что электропроводность NH_4Cl равна $4,67 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$ см$^{-1}$ так же, как и в чистой воде (без аммиака). Поэтому и в водном растворе 0,1 M NH_4OH + $5 \cdot 10^{-3}$ M дг действительная удельная электропроводность дг будет больше, чем $0,61 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$ см$^{-1}$. Но во всяком случае несомненно, что дг имеет меньшую электропроводность, чем хлористый аммоний в той же концентрации. Это вполне согласуется с нашими предположениями в § 2, что только часть дг в водно-аммиачной смеси находится в виде аммонийной соли, диссоциированной на ионы. Кроме того, очевидно, что большой анион дг имеет меньшую подвижность, чем анион хлора.

Таким образом, опыты по электропроводности в общем полностью подтверждают наши представления о природе растворов дг в водно-спиртовых и водно-аммиачных растворах.

Выводы

1. Высказано предположение о природе растворов дг в водно-аммиачных растворах. В водно-аммиачных растворах дг частично реагирует с

аммиаком с образованием аммонийной соли дг, полностью диссоциированной на ионы. Полная растворимость дг в аммонийных растворах складывается из концентрации молекул дг и концентрации анионов дг.

2. Выведена приближенная математическая зависимость между растворимостью дг и составом смешанного растворителя в водно-аммиачных смесях, которая удовлетворительно согласуется с опытными данными.

3. Получено количественное совпадение с опытными данными для зависимости растворимости дг от концентрации хлористого аммония в водно-аммиачной смеси постоянного состава.

4. Проведенные опыты по измерению удельной электропроводности растворов дг в водно-спиртовых и водно-аммиачных смесях. Эти опыты подтверждают сделанные нами предположения о природе растворов дг в водно-спиртовых и водно-аммиачных смесях.

Уральский филиал АН СССР
Лаборатория аналитической химии
Институт химии и металлургии
Свердловск

Поступила
24.V.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг, Журн. физ. хим. 23, 962, 1949.
2. H. Diehl, The Applications of the Dioximes to Analytical Chemistry стр. 448, 1940.
3. Landolt-Bernstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, III Erg. B., 215, 1936.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБМЕННОЙ АДСОРБЦИИ ГИДРООКИСИ БАРИЯ НА КРИСТАЛЛАХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

М. Е. Липец и А. А. Трапезников

В предыдущей работе [3] этой серии [1, 2] было описано исследование обменной адсорбции $Ba(OH)_2$ на кристаллах пальмитиновой кислоты кондуктометрическим методом при последовательном нагревании от 20 до 70°. Была вычислена адсорбция гидроокиси бария на кристаллах кислоты в зависимости от температуры; оказалось, что до 47° она мало меняется с температурой и составляет примерно 0,1 г/экв электролита на 1 г/экв кислоты (при данной дисперсности взятого образца кислоты), затем начинает быстро расти, достигая величины 0,4 г/экв при 58°, и далее при 59—60° растет еще быстрее до эквивалентного соотношения. При этой темпе-

Таблица 1

Зависимость удельной электропроводности $\varkappa$ и концентрации C растворов $Ba(OH)_2$ от времени поглощения полидисперсными кристаллами пальмитиновой кислоты при различных температурах

Время в мин.	23°		30°		40°		45°		50°	
	$\varkappa \cdot 10^3$	C г/л	$\varkappa \cdot 10^3$	C г/л	$\varkappa \cdot 10^3$	C г/л	$\varkappa \cdot 10^3$	C г/л	$\varkappa \cdot 10^3$	C г/л
—	1,47	6,30	1,66	6,30	1,90	6,30	2,04	6,30	2,18	6,30
5	1,44	6,14	1,61	6,06	1,84	6,04	1,95	6,00	1,91	5,68
10	1,43	6,12	1,60	6,02	1,82	6,00	1,93	5,94	1,82	5,14
15	1,43	6,12	1,60	6,02	1,82	6,00	1,93	5,94	1,79	5,06
20	1,43	6,12	1,60	6,02	1,82	6,00	1,93	5,94	1,77	5,00
30	1,43	6,12	1,60	6,02	1,82	6,00	1,93	5,94	1,77	5,00
60	1,43	6,12	1,60	6,02	1,82	6,00	1,93	5,94	1,77	5,00
120	1,43	6,12	1,60	6,02	1,82	6,00	1,93	5,94	1,77	5,00
180	1,43	6,12	1,60	6,02	1,82	6,00	1,93	5,94	1,77	5,00
240	1,43	6,12	1,60	6,02	1,82	6,00	1,93	5,94	1,77	5,00
	55°		57°		58°		59—59,5°		60°	
—	2,31	6 30	2,39	6,30	2,41	6,30	2,45	6,30	2,47	6,30
5	1,94	5,18	1,88	4,90	2,23	5,52	1,73	4,34	1,78	3,56
10	—	—	1,61	4,14	1,91	4,96	1,18	2,94	1,01	2,02
15	1,73	4,56	1,44	3,66	1,62	4,14	0,96	2,32	0,62	1,24
20	—	—	1,40	3,54	1,48	3,78	0,85	2,06	0,50	1,00
25	—	—	1,37	3,44	—	—	0,80	1,94	—	—
30	1,68	4,42	1,36	3,42	1,36	3,48	0,77	1,82	0,38	0,76
35	—	—	—	—	—	—	0,74	1,72	—	—
40	—	—	—	—	1,32	3,32	—	—	—	—
45	—	—	1,35	3,40	—	—	0,70	1,66	0,34	0,68
60	1,67	4,38	1,35	3,40	1,28	3,28	0,65	1,54	0,33	0,65
90	—	—	—	—	—	—	0,56	1,30	—	—
120	1,66	4,36	1,34	3,38	1,28	3,28	0,50	1,13	0,30	0,60
180	1,65	4,32	1,34	3,36	1,27	3,23	0,39	0,95	0,29	0,58
240	1,65	4,32	1,34	3,36	1,27	3,26	0,37	0,80	0,28	0,56
300	—	—	1,34	3,36	1,27	3,26	0,33	0,70	0,27	0,54

ратуре все молекулы пальмитиновой кислоты по всей глубине кристалла реагируют с ионами бария, образуя кристаллический пальмитат бария.

Указанная температурная зависимость адсорбции и резкие изменения ее в характерных температурных точках 47 и 59° могут быть связаны как с изменением равновесия, так и кинетики. Было предположено, что скорость процесса резко растет в указанных точках в связи с изменением структуры кристалла. Для выяснения этого вопроса было поставлено исследование кинетики процесса поглощения гидроокиси бария кристаллами пальмитиновой кислоты при различных температурах и приготовленных различными способами.

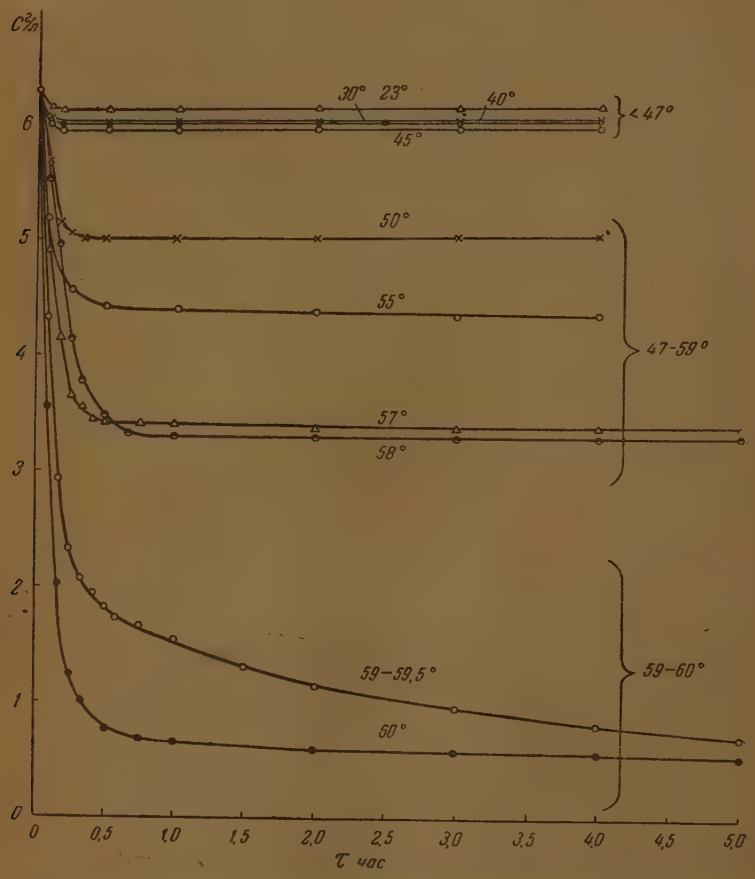


Рис. 1. Кинетика поглощения $Ba(OH)_2$ полидисперсными кристаллами пальмитиновой кислоты «Кальбаум» при различных температурах

Опыты проводились следующим образом: в раствор $Ba(OH)_2$ заданной концентрации при заданной температуре вводилась соответствующая навеска пальмитиновой кислоты и измерялась удельная электропроводность раствора в течение 5—6 час., вначале через промежутки времени 5 мин., а затем, по мере замедления процесса поглощения, через 30 мин. Независимо от измерений производилось частое взбалтывание сосуда для более быстрого установления равновесия.

Раствора $Ba(OH)_2$ было взято во всех опытах по 50 мл на навеску кислоты 0,9 г, что создает избыток электролита 4,5% по сравнению с эквивалентным. Вначале был взят тот же образец кристаллической пальмитиновой кислоты, как и в прежних опытах.

Кривые кинетики изменения удельной электропроводности $\varkappa = f(\tau)$, так же как и вычисленные по ним значения концентрации $C = f(\tau)$ непрореагировавшего $Ba(OH)_2$, в зависимости от времени располагаются в 3 группы соответственно указанным выше температурным интервалам (рис. 1, табл. 1). Общий вид кривых 1-й и 2-й групп одинаков и характеризуется достижением предела адсорбции через сравнительно короткий промежуток времени порядка 15—30 мин., хотя во второй группе несколько дольше, чем в первой. В обоих интервалах начальная скорость поглощения, а также предельная величина адсорбции растут с температурой, причем при температуре перехода между ними скорость растет скачком.

Третий интервал температуры 59—60° отличается от первых двух тем, что в нем падение электропроводности и соответственно поглощение электролита продолжаются длительное время, до завершения реакции в эквивалентном отношении и, кроме того, начальная скорость процесса растет необычайно быстро с температурой.

Данный образец исходной пальмитиновой кислоты является полидисперсным, в связи с чем величина удельной поверхности кристаллов в различных опытах не вполне одинакова. Это, очевидно, и определяет не вполне закономерное расположение кривых на рис. 1. Для устранения этого недостатка и получения более систематических данных мы приготовили образец кристаллической пальмитиновой кислоты с возможно одинаковой величиной удельной поверхности. Для этого расплавленная кислота наносилась из тонкой пипетки на стекло в виде отдельных капель и там застывала в полусферы примерно равного диаметра (3 мм). Приготовленный этим методом образец обладал однородными частицами с одинаковой удельной поверхностью, в отдельных опытах на каждую навеску приходилось в среднем 45 полусфер.

Это видно и по закономерному расположению кривых кинетики $C = f(\tau)$, полученных с этим образцом, показанных на рис. 2 и в табл. 2. В этом случае кривые распадаются также на три группы, разделенные теми же температурными границами. Вследствие меньшей величины удельной поверхности, во втором случае поглощение $Ba(OH)_2$ в первых двух интервалах температуры, в особенности во втором, меньше, чем в первом.

В опытах с полусферами при $t = 60°$ реакция за 5 час. доходила до 97,5% с полидисперсной кислотой, в данном случае — до 91,5% по отношению к эквивалентному извлечению. Ранее [3] были описаны опыты с эквивалентным извлечением (100%). Кривые, относящиеся к $t = 59,5$ и 60° (рис. 1 и 2), стремятся к некоторому постоянному значению C, обусловленному остаточной концентрацией $Ba(OH)_2$, соответствующей избытку.

При взаимодействии гидроокиси бария с пальмитиновой кислотой, закристаллизованной в виде полусфер, наблюдались характерные изменения внешнего вида полусфер, фото которых приведены на рис. 3. В левом верхнем углу помещены исходные полусферы, далее извлеченные из сосуда по окончании опыта при соответственно обозначенных температурах. В правом нижнем углу показаны исходные полусферы значительно большего размера и они же после реакции при 60°.

На фото видно, что с возрастанием температуры реакции, начиная приблизительно с 56°, полусферы приобретают очень заметную шероховатость, они изъедены в отдельных точках и покрыты мелкими бугорками, очевидно, вследствие неравномерного роста кристаллов пальмитата бария в отдельных точках. При более высоких температурах особенно интенсивный рост бугорков происходит по краям полусфер и в конце концов они полностью изменяют свой внешний вид, становясь похожими на тонкостенные, полые внутри, чашечки сильно увеличенного диаметра по срав-

Таблица 2

Зависимость удельной электропроводности $\varkappa$ и концентрации C растворов $Ba(OH)_2$ от времени поглощения пальмитиновой кислотой, закристаллизованной в виде полусфер, при различных температурах

Время в мин.	30°		40°		46°		48°		50°		54°		56°		58°	
	$\varkappa \cdot 10^3$	C г/л	$\varkappa \cdot 10^3$	C г/л	$\varkappa \cdot 10^3$	C г/л	$\varkappa \cdot 10^3$	C г/л	$\varkappa \cdot 10^3$	C г/л	$\varkappa \cdot 10^3$	C г/л	$\varkappa \cdot 10^3$	C г/л	$\varkappa \cdot 10^3$	C г/л
—	1,66	6,30	1,90	6,30	2,07	6,30	2,12	6,30	2,18	6,30	2,28	6,30	2,35	6,30	2,41	6,30
5	1,65	6,22	1,88	6,20	2,035	6,20	2,03	6,02	2,07	5,94	2,16	5,90	2,17	5,80	2,18	5,68
10	1,64	6,19	1,87	6,16	2,025	6,14	1,98	5,92	2,03	5,81	2,13	5,80	2,11	5,62	2,12	5,48
15	1,64	6,19	1,84	6,14	2,00	6,09	1,97	5,82	2,025	5,80	2,10	5,74	2,07	5,50	2,08	5,39
20	1,64	6,19	1,84	6,14	2,00	6,09	1,97	5,82	2,02	5,78	2,08	5,68	2,06	5,48	2,06	5,32
30	1,64	6,19	1,84	6,14	2,00	6,09	1,97	5,82	2,02	5,78	2,08	5,68	2,06	5,48	2,04	5,27
45	1,64	6,19	1,84	6,14	2,00	6,09	1,97	5,82	2,02	5,78	2,08	5,68	2,06	5,88	2,04	5,27
60	1,64	6,19	1,84	6,14	2,00	6,09	1,97	5,82	2,02	5,78	2,08	5,68	2,06	5,48	2,04	5,27
90	1,64	6,19	1,84	6,14	2,00	6,09	1,97	5,82	2,02	5,78	2,08	5,68	2,06	5,48	2,04	5,27
120	1,64	6,19	1,84	6,14	2,00	6,09	1,97	5,82	2,02	5,73	2,08	5,68	2,06	5,48	2,04	5,27
150	—	—	—	—	2,00	—	1,97	5,82	2,02	5,78	2,08	5,68	2,06	5,48	2,04	5,27
180	—	—	—	—	—	—	1,97	5,82	2,02	5,78	2,08	5,68	2,06	5,48	2,04	5,27
240	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,04	5,27

Время в мин.	58,8°		59,2°		59,4°		59,6° 1		59,6° 2		60°	
	$\varkappa \cdot 10^3$	C г/л	$\varkappa \cdot 10^3$	C г/л	$\varkappa \cdot 10^3$	C г/л	$\varkappa \cdot 10^3$	C г/л	$\varkappa \cdot 10^3$	C г/л	$\varkappa \cdot 10^3$	C г/л
—	2,435	6,30	2,44	6,30	2,45	6,30	2,45	6,30	2,45	6,30	2,47	6,30
5	2,15	5,54	2,20	5,64	2,16	5,52	2,10	5,30	2,10	5.30	1,94	4,84
10	2,09	5,36	2,08	5,32	2,02	5,12	1,90	4,77	1,90	4,77	1,68	4,18
15	2,04	5,22	2,02	5,16	1,96	4.96	1,70	4,24	1,70	4,24	1,40	3,42
20	2,02	5,16	1,99	5,06	1,91	4,82	1,58	3,91	1,60	3,96	1,12	2.82
30	2,01	5,14	1,95	4,96	1,82	4,58	1,48	3,64	1,51	3,72	0,89	2,12
45	2,00	5,10	1,90	4,84	1,73	4,32	1,37	3,34	1,44	3,48	0,63	1,44
60	1,99	5,08	1,86	4,72	1,68	4,18	1,23	2,98	1,38	3,36	0,50	1,12
75	—	—	1,81	4,58	—	—	1,02	2,44	1,23	2,98	0,42	0,92
90	1,97	5,02	1,77	4,46	1,61	4,02	0,84	2,00	0,89	2,12	0,37	0,80
105	—	—	—	—	—	—	0,77	1,80	0,75	1,76	0,33	0,70
120	1,96	5,00	1,70	4,24	1,54	3,84	0,71	1,62	0,66	1,52	0,30	0,61
150	1,95	4,96	1,64	4,12	1,50	3,74	0,60	1,36	0,51	1,04	0,25	0,51
180	1,93	4,92	1,59	3.96	1,46	3,60	0,49	1,08	0,41	0,86	0,24	0,48
210	—	—	—	—	1,41	3,46	0,40	0,88	0,38	0.52	—	—
240	1,93	4,92	1,53	3,80	1,39	3,40	0,37	0,80	0,37	0,80	0,22	0,44
270	1,93	4.92	1,51	3,76	1,37	3,34	0,35	0,76	0,35	0,75	0,22	0,44
300	—	—	—	—	—	—	0,35	0,76	0,35	0,76	0,22	0,44

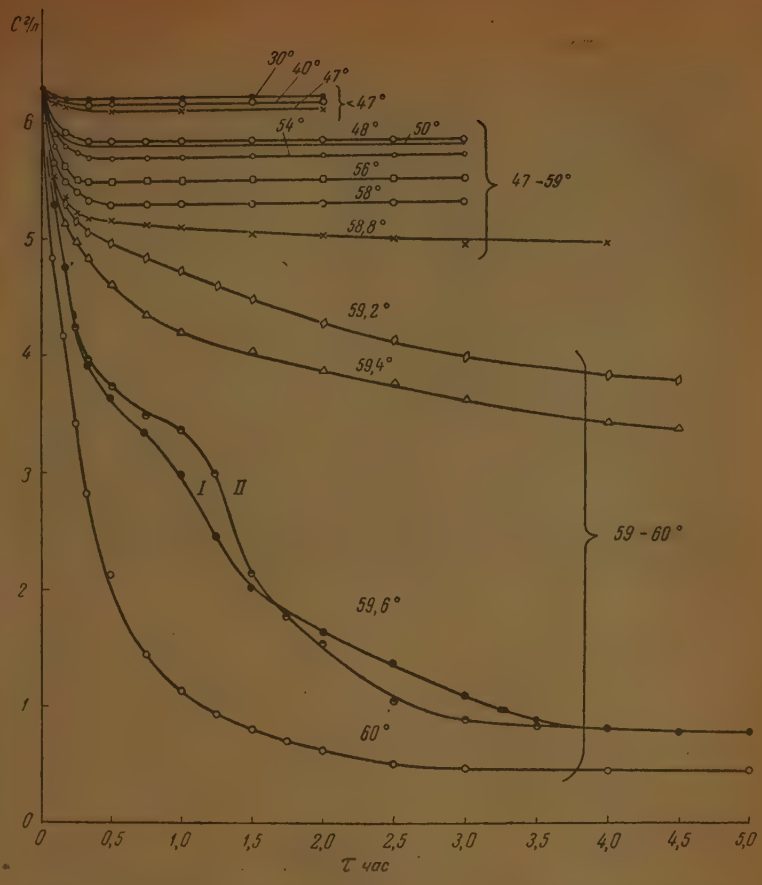


Рис. 2. Кинетика поглощения $Ba(OH)_2$ кристаллическими полусферами пальмитиновой кислоты «Кальбаум» при различных температурах

нению с исходными полусферами. Образование полости происходит со стороны плоской части полусферы, прилегавшей при ее образовании к стеклу.

Имея в виду, что по ряду рентгенографических данных [4] при затвердевании расплавленной кислоты на стекле на границе их соприкосновения сохраняется иная модификация, чем в свободно кристаллизующейся части, образование пустоты со стороны ее плоской части можно было приписать большей скорости обменной реакции этой высокотемпературной структуры. Для выяснения этого предположения были приготовлены полусферы иным методом — кристаллизацией линз, плавающих на поверхности подогретой воды. Приготовленные таким способом линзы тоже показали тенденцию к образованию чашечек, хотя и не столь ярко выраженных. Поэтому сейчас нельзя еще дать окончательного объяснения этому интересному факту. Возможно, что форма чашечек пальмитата бария объясняется диффузией молекул пальмитиновой кислоты из внутренних частей наружу (навстречу ионам гидроокиси бария) к слою образовавшегося пальмитата бария. Такая диффузия через внешний слой пальмитата бария может быть свойственна высокотемпературной модификации, отли-

чающейся большой подвижностью молекул при температурах, близких к плавлению.

Рис. 3. Фотографии кристаллических «полусфер» пальмитиновой кислоты, прошедших реакцию обменной адсорбции, при различных указанных температурах. В левом верхнем углу — исходные полусферы. В правом нижнем — исходные и прошедшие реакцию при 60° полусферы более крупного размера

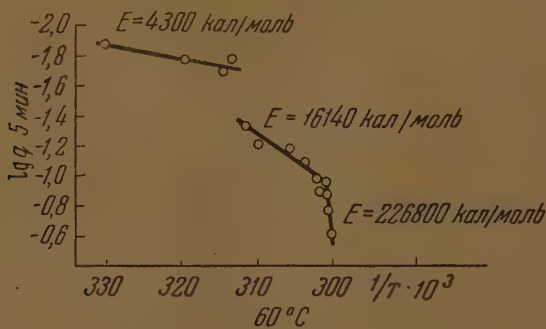


Рис. 4. Зависимость логарифма начальной скорости обменной адсорбции $Ba(OH)_2$ на полусферах пальмитиновой кислоты, взятой в виде величины относительного поглощения за первые 5 минут, от обратной температуры

Уравнение скорости реакции было найдено пока лишь для наиболее высокотемпературных кривых, из которых, например, кривая, соответствующая $t = 60°$, достаточно хорошо подчиняется бимолекулярному закону или уравнению $\frac{1}{\sqrt[3]{C^2}} = \frac{2}{3}k\tau + \frac{2}{3}C_0$, основанному на уравнении

$-\frac{dc}{d\tau} = k(A - x)^{2/3} C$, учитывающему согласно Рогинскому [5], вели-

тину поверхности твердой фазы вместо ее массы. Это иллюстрируется кривыми рис. 4.

Низкотемпературные кривые характеризуются быстрым затуханием скорости, сильно возрастающим при снижении температуры. В области низких температур при данных условиях опыта экспериментальных точек на первые 15—20 мин. процесса оказывается слишком мало для точного анализа уравнения.

В связи с этим, для вычисления энергии активации процесса пришлось воспользоваться методом вычерчивания графика зависимости логарифма начальной скорости от обратной температуры, показанным на рис. 5.

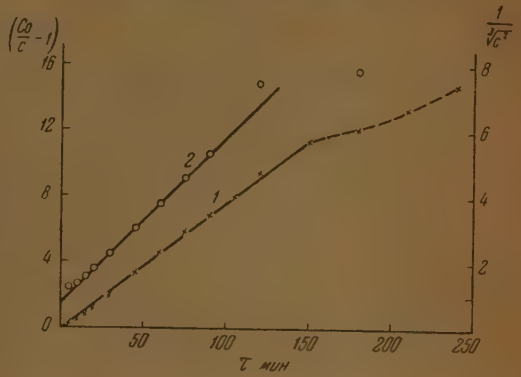


Рис. 5. График характеризующий процесс обменной адсорбции $Ba(OH)_2$ на полусферах пальмитиновой кислоты при 60°, как бимолекулярный; *1* — по обычному уравнению, *2* — с учетом величины поверхности твердой фазы

За начальную скорость приняты величины относительного поглощения $Ba(OH)_2$ в г-экв за первые пять минут. Мы видим, что во всем интервале температур 30—60° эта зависимость выражается в виде трех прямых, имеющих различные наклоны с разрывами в точках 47 и 59°. Это позволяет вычислить по обычной формуле Аррениуса энергии активации, которые равны 4100 кал/моль при $t < 47°$, 16 000 кал/моль в интервале 47—59° и 220 000 кал/моль в интервале 59—60°. Последняя величина очень велика и объяснение ее представляет большой интерес, однако в настоящее время еще нет достаточного для этого материала.

Эти данные по кинетике показывают, что найденные температурные точки действительно разделяют области, характеризующиеся существенно отличным состоянием кристаллов и способностью к обменным реакциям*.

Проверка возможных причин, определяющих характерные температурные точки

Нас интересовал вопрос о возможных причинах, обусловливающих температурные точки 47 и 59°. В литературе имеются указания [4, 6], что полиморфные превращения пальмитиновой (при 48°) и стеариновой (при 48°) кислот монотропны и что после нагревания выше 48° происходит необратимое превращение в устойчивую форму. Из этих данных следует, что кристаллы пальмитиновой кислоты, выдержанные при температурах выше 47—48°, в особенности при температуре, близкой к плавлению, не должны обнаруживать полиморфного превращения при 47° при вторичном нагревании.

В связи с этим мы подвергли исходные кристаллы пальмитиновой кислоты предварительному прогреванию при 59,7° в течение 6 час. и затем

* Считаем долгом принести благодарность С. Ю. Еловичу за ценные дискуссии по кинетическим результатам

провели с ними, как обычно, опыт по обменной адсорбции с $Ba(OH)_2$ при постепенно повышающейся температуре. Можно было предполагать, что характерных изломов кривой $\varkappa = f(t)$ при 47 и 59° в этом случае не будет, но результаты показали, что ход кривой остается прежним и в точности соответствует кристаллам, не подвергавшимся прогреву, что видно из рис. 6.

Представляло также интерес исследование влияния предварительного прогревания кристаллов в воде, которое также продолжалось 6 час. при $t = 59{,}7°$.

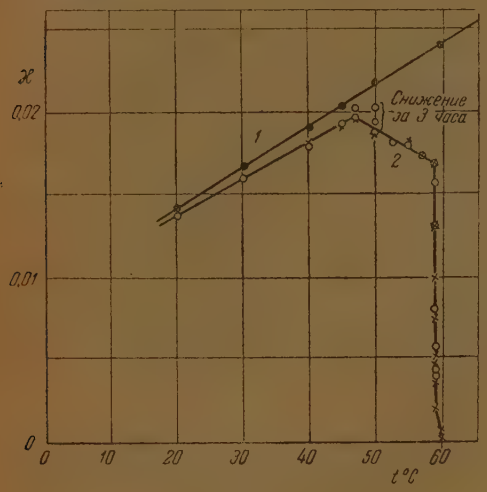


Рис. 6. Зависимость удельной электропроводности раствора $Ba(OH)_2$ от температуры. *1* — в чистом растворе; *2* — в присутствии полидисперсных кристаллов пальмитиновой кислоты.

× — предварительно прогретых в течение 6 час. при 59,7° в сухом состоянии; ○ — то же; но прогретых в дистиллированной воде

Экспериментальные точки для исходных кристаллов, не подвергавшихся прогреву, совпадают с кривой, поэтому не показаны на рисунке. Точки Ø показывают замедленное снижение ϰ, относятся ко времени 2 часа после установления $t = 50°$

Кривая $\varkappa = f(t)$, полученная обычным методом с такими прогретыми в воде кристаллами, показана на рис. 6. Оказывается, что и в этом случае общий ход кривой сохранился без изменений. Некоторое отличие состояло лишь в том, что установление конечных (равновесных) значений электропроводности, соответствующих кривой при $t = 47$ и 59°, достигалось лишь через 2 часа, против 30 мин. для обычных кристаллов (промежуточные значения показаны в виде отдельных точек на том же рисунке).

Таким образом, предварительное прогревание кристаллов не устраняет излома кривой $\varkappa = f(t)$ в характерных точках. Если эти точки действительно связаны с полиморфными превращениями, то данный эффект можно объяснить двумя причинами: либо тем, что эти превращения энантиотропны, что возможно в присутствии воды и электролитов в соответствии с наблюдавшимися ранее кривыми двухмерного давления равновесных монослоев при охлаждении [7], либо тем, что 6-часового выдерживания кристаллов при температуре, близкой к плавлению, недостаточно для полного монотропного превращения. Это, однако, противоречило бы всем литературным данным.

Влияние концентрации гидроокиси бария

Обычно мы исследовали обменную адсорбцию гидроокиси бария на кристаллах пальмитиновой кислоты при эквивалентном соотношении или с небольшим (3—4%) избытком гидроокиси бария. Интересно было проследить, зависит ли ход кривой $\varkappa = f(t)$ от изменения концентрации $Ba(OH)_2$? Исследования показали (рис. 7), что в области больших концентраций и соотношений, например, 2,47 г-экв $Ba(OH)_2$ на 1 г-экв кислоты кривая не отличается от исходной; она имеет обычные резкие изломы при температурах 47 и 59°. При уменьшении же концентрации, а также соот-

ношения реагентов (при сохранении постоянной навески кислоты) в 2,5 и 5 раз наблюдается некоторое изменение хода кривой, выражающееся в смещении точки излома в сторону более низких температур. При температурах выше первой точки излома электропроводность быстро падает до очень малых значений, указывающих на почти полное извлечение электролита из раствора, что понятно, так как исходное соотношение сильно от-

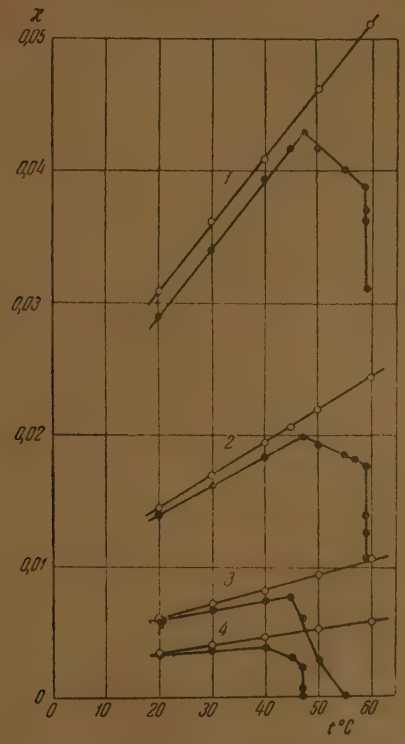


Рис. 7. Зависимость удельной электропроводности χ растворов $Ba(OH)_2$ различных концентраций (прямые линии) и соответственно в присутствии (одинаковое количество) полидисперсных кристаллов (ломаные линии) пальмитиновой кислоты «Кальбаум»

1 — C = 14,8 г/л	соотношение	2,47 г-экв $Ba(OH)_2$/г-экв кисл.	
2 — C = 6,3 г/л	»	1,045	»
3 — C = 2,92 г/л	»	0,4	»
4 — C = 1,26 г/л	»	0,4	»

личалось от эквивалентного и соответствовало большому избытку кислоты по сравнению с взятой гидроокисью бария. Как при этом распределяются адсорбированные ионы бария,—удерживаются ли они на поверхности кристалла или проникают вглубь, пока неизвестно, однако на основании ряда данных первая возможность кажется более вероятной.

Для выяснения механизма процесса в области малых концентраций было поставлено несколько опытов по кинетике в интервале температур 20—45°. К сожалению, полученного экспериментального материала недостаточно для выяснения этого вопроса. Получено лишь указание на возможную характерную точку при 32—35° в соответствии с ранее наблюдавшейся точкой по методу равновесных монослоев [7, 8]*.

* Результаты, полученные на основании метода монослоев, будут описаны более подробно в одном из ближайших сообщений.

Стеариновая кислота

В качестве объектов были использованы два образца кислоты. Эти образцы сильно отличались по внешнему виду: первый образец представлял собой полидисперсные поликристаллические агрегаты с беспорядочно ориентированными зернами разнообразного размера, вероятно полученными в результате кристаллизации расплава и последующего раздробления. Второй образец кислоты состоял из крупных пластинчатых частиц в значительной массе монокристаллических, образовавшихся, повидимому, при кристаллизации из раствора.

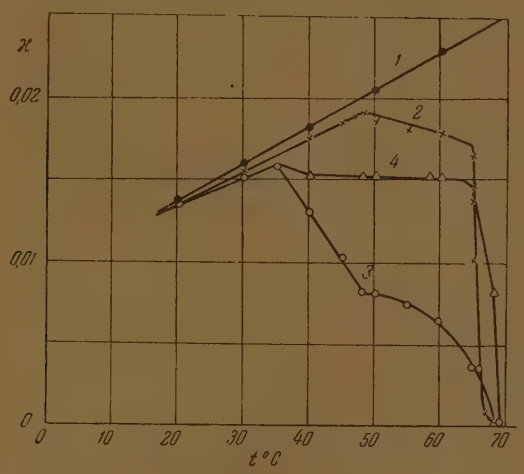


Рис. 8. Зависимость удельной электропроводности ϰ растворов $Ba(OH)_2$ от температуры

1 — чистого раствора $C = 6{,}0$ г/л; *2* — в присутствии кристаллов стеариновой кислоты «Кальбаум»; *3* — в присутствии пластинчатых кристаллов стеариновой кислоты (американской фирмы); *4* — в присутствии кристаллических полусфер стеариновой кислоты, полученных из пластинчатых кристаллов (американской фирмы)

Кривые $\varkappa = f(t)$, полученные с этими образцами методом постепенного нагревания, показаны на рис. 8 (и табл. 3). Как видно, они существенно отличаются друг от друга. Кривая *2* для первого образца кислоты имеет первый отчетливый излом при 48° и второй при 60—65° (эта часть кривой исследована еще недостаточно подробно, чтобы указать определенную точку). Начиная с этой температуры, электропроводность раствора падает особенно быстро в результате сильного поглощения ионов бария кристаллами кислоты, практически до полного извлечения и полного превращения кристаллов кислоты в кристаллы бариевого мыла.

В опытах со стеариновой кислотой взята навеска кислоты в 1,0 г и концентрация $Ba(OH)_2$ $C = 6{,}0$ г/л, что при объеме раствора 50 мл соответствует точно эквивалентному соотношению без избытка. Поэтому кривые $\varkappa = f(t)$ в этом случае стремятся к очень малым, близким к ϰ воды значениям, а не к какому-то конечному значению, как в опытах с пальмитиновой кислотой.

Кривая *3* для второго образца имеет отчетливый излом при температуре 35°, выше которой электропроводность быстро падает до 48°, но далее снижение идет замедленно и новое ускорение поглощения электролита наступает также лишь при 60—65°.

Такое различие в ходе кривых с вполне отчетливыми точками 35 и 48° естественно было отнести за счет различия в структурах решеток образцов. Различие модификаций могло зависеть от метода образования кристал-

лов или от состава кислоты. Частично этот вопрос мог быть выяснен на основании формы кривой для образца, приготовленного плавлением и затвердеванием пластинчатой кислоты в форме линз (полусфер) на стекле.

Таблица 8

Зависимость удельной электропроводности $\varkappa$ от температуры раствора $Ba(OH)_2$ в присутствии кристаллов стеариновой кислоты различных видов

t °C	Раствор $Ba(OH)_2$ $C=6{,}0$ г/л	В присутствии кристаллов		
		Первый образец	Второй образец	Полусферы, приготовленные из второго образца
23	0,0148	0,0144	0,0144	—
30	0,0161	0,0157	0,0155	0,0152
35	—	—	0,0160	0,0160
40	0,0183	0,0176	0,0131	0,0153
45	—	0,0188	0,0104	—
47	—	0,0192	—	—
48	—	0,0193	0,0081	0,0153
50	0,0207	0,0188	0,008	0,0153
55	—	0,0184	0,0075	—
58	—	—	—	0,0153
60	0,0230	0,0181	0,0072	0,0153
65	—	0,0104	0,00386	—
66	—	—	0,00357	—
67	—	0,0009	—	—
68	—	0,0005	—	0,00833
69	—	—	0,00042	—
70	—	—	—	0,00089

Кривая $\varkappa = f(t)$ для таких линз показана на рис. 8 под номером *4*. Она интересна тем, что имеет явный излом при 35°, хотя и с более слабым последующим снижением $\varkappa$, возможно, из-за различия в величине удельной поверхности. После этого излома кривая электропроводности не меняется до температуры 60—65°, выше которой снижается очень быстро и достигает минимальных значений вблизи 68—69°, т. е. вблизи температуры плавления кислоты.

Таким образом, второй образец кислоты характеризуется двумя температурами 35 и 60—65°.

Эти результаты показывают, что с кристаллами стеариновой кислоты, в зависимости от их структуры и метода приготовления, исследование температурной зависимости обменной адсорбции позволяет обнаружить три характерные температуры: 35, 48 и 60—65°, которые естественно связать с полиморфными превращениями.

Интересно, что температура 48° точно совпадает с температурой, найденной Дюпре ля-Тур [7] для безводных кристаллов, а также согласуется с наблюдениями Де-Бера [9] об исчезновении линий *B* при $t = 55°$.

Однако ни в одной из вышеуказанных работ по полиморфизму не отмечалось дополнительных температур 35 и 60—65°, помимо 48° и, кроме того, ни в одной работе не наблюдалось последовательно двух температур превращения, разделяющих три структуры. Это дает основание считать, что и в этом случае, так же как и с пальмитиновой кислотой, имеется определенная специфика у гидратированных кристаллов.

Найденные методом обменной адсорбции температуры изломов кривых для пальмитиновой и стеариновой кислот почти совпадают, во всяком случае первые две точки. Это кажется правдоподобным, если учесть, что Дюпре ля-Тур на основании рентгенографического метода также нашел

совпадение одной из этих точек для пальмитиновой (48°) и стеариновой (48°) кислот в безводном состоянии.

Выводы

1. Исследована кинетика обменной адсорбции $Ba(OH)_2$ на различно приготовленных кристаллах пальмитиновой кислоты в зависимости от температур.

Найдено, что кривые кинетики располагаются в три группы, ограниченные температурами: 47, 47—59 и 59—60°, в соответствии с найденным ранее методом постепенного нагревания. Между этими интервалами скорость процесса растет скачками. По зависимости логарифма начальной скорости от обратной температуры вычислены энергии активации, составляющие при $t < 47°$ 4100 кал/моль; при $t = 47—59°$ 16 000 кал/моль и при $t = 59—60°$ 220 000 кал/моль.

2. Наблюдено изменение формы кристаллических полусфер в течение реакции при повышенных температурах.

3. Установлено совпадение формы кривых обменной адсорбции, или температурной зависимости удельной электропроводности $\varkappa = f(t)$ для исходных кристаллов пальмитиновой кислоты и предварительно прогретых в течение 6 час. в сухом состоянии и в воде при температуре, близкой к плавлению. Это указывает на энантиотропность полиморфных превращений кристаллов в присутствии воды и электролитов.

4. Исследована обменная адсорбция $Ba(OH)_2$ на кристаллах стеариновой кислоты двух видов: с беспорядочно ориентированными зернами кристаллов и пластинчатыми препаратами, в основном монокристаллическими. Найдены характерные точки 35, 48 и 60—65°, объясняемые полиморфными превращениями.

Институт физической химии
Академии Наук СССР
Москва

Поступила
19. VII. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Трапезников, Журн. физ. хим., **19**, 228, 1945.
2. А. А. Трапезников, Журн. физ. хим., **20**, 61, 1946.
3. А. А. Трапезников и М. Е. Липец, Журн. физ. хим. **21**, 109, 1947.
4. S. H. Piper, Trans. Far. Soc., **25**, 346, 1929.
5. С. З. Рогинский, Журн. физ. хим., **12**, 427, 1938.
6. F. Dupre la Tour, Le polymorphisme des acides gras, Paris, 1936.
7. А. А. Трапезников, ДАН, **47**, 277, 1945.
8. А. А. Трапезников, ДАН, **47**, 349, 1945.
9. G. M. de Boer, Nature, **119**, 634, 1927.

СОРБЦИЯ И СТРУКТУРА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

V. АКТИВНЫЕ УГЛИ ИЗ СМОЛЯНОГО КОКСА

М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина

Активные угли из смоляного кокса принадлежат к типу изученных ранее углей из сахара и фенолальдегидной смолы [1—4]. Продукт термического разложения смолы, например древесной, представляет собой кокс с весьма мелкими микропорами, причем в нем практически отсутствуют поры более крупной разновидности и именно переходные поры [5]. В процессе прогрессирующего активирования такого кокса газообразными веществами возможно получить образцы активных углей с размерами микропор и переходных пор, заключающимися в широком интервале. По структуре они соответствуют всем разновидностям активных углей, имеющим техническое применение.

Закономерное изменение структуры при неизменной природе вещества угля для серии углей, полученных из одного исходного кокса, а также практическое отсутствие зольных примесей делают подобные образцы особенно пригодными для изучения зависимости адсорбционных свойств от структуры. С другой стороны, значительный интерес представляет выяснение влияния условий получения смоляного кокса на реакционную способность и активируемость угля.

В настоящем сообщении излагаются результаты исследований по прогрессирующему активированию углекислым газом образцов кокса из древесной смолы, полученных в различных условиях, по оценке характера пористости активных углей и изучению их адсорбционных свойств по отношению к парообразным веществам.

Экспериментальная часть

1. В качестве исходных продуктов служили четыре образца смоляного кокса из березовой смолы.

Кокс F. Смола перегонялась в стеклянной колбе до 293° С. Остаток в колбе по охлаждении представлял твердую застывшую массу (пек). Карбонизация пека производилась в слабом токе углекислого газа при постепенном повышении температуры до 500° С на протяжении 2,5 часа. Полученный кокс имел серовато-черный цвет, характеризовался высоким гравиметрическим удельным весом $\Delta = 0,71$ г/см³ (в зернении 0,5—1 мм) и по внешнему виду был малопористым. Для окончательного удаления летучих веществ измельченный кокс прокаливался 30 мин. при 950° в кварцевой трубе при эвакуировании масляным насосом. Выход кокса после обезлетучивания составлял 16,2% от веса березовой смолы.

Кокс G. Путем перегонки смолы до 250° С был получен пек в виде черной хрупкой пористой массы. Карбонизация раздробленного пека производилась при температуре 500—550° С в кварцевом стакане, обогреваемом газовой горелкой. Обезлетучивание кокса проводилось в описанных выше условиях. По внешнему виду полученный кокс представлял собой рыхлый пористый уголь черного цвета с гравиметрическим удельным весом $\Delta = 0,36$ г/см³ (в зернении 0,5—1,0 мм). Выход кокса был равен 22,5% от веса смолы.

Кокс H. Смола не подвергалась перегонке и непосредственно карбонизовалась в кварцевом стакане, как в случае кокса G. После обезлетучивания в аналогичных условиях выход кокса составлял 19,3% от исходной смолы. По внешнему виду кокс H не отличался от кокса G и имел гравиметрический удельный вес $\Delta = 0,44$ г/см³ в том же зернении.

Кокс J. К смоле перед перегонкой было прибавлено 7.5% от ее веса ортофосфорной кислоты. В остальном условия получения кокса не отличались от описанных для об-

разца G. Гравиметрический удельный вес кокса в принятом зернении был равен $\Delta = 0{,}59$ г/см³. Цвет кокса черный с сероватым оттенком.

2. Прогрессирующее активирование полученных образцов кокса углекислым газом производилось при температуре 850 °С во вращающейся кварцевой реторте с равномерной подачей газа через систему кварцевых капилляров в различные точки по длине реторты. Эта аппаратура детально описана ранее [1]. Условия активирования, способ отбора порций угля, отвечающих различным обгарам, вычисление величин обгаров и констант скорости сгорания угля в процессе активирования по уравнению:

$$-\frac{dm}{dt} = km \qquad (1)$$

не отличались от изложенных в предыдущем сообщении [4]. Все исходные образцы коксов из смолы применялись для активирования в виде фракции зерен, задержанной между ситами с круглыми отверстиями 0,5—1 мм.

При активировании кокса J выделялись заметные количества фосфора. Полученные активные угли при взбалтывании с водой показывали кислую реакцию. Поэтому они тщательно отмывались от фосфорной кислоты кипящей водой до достижения нейтральной реакции.

В табл. 1 приведены вычисленные из опытных данных константы скорости сгорания углей при 850° С в процессе активирования углекислым газом. Образцы активных углей обозначаются индексом кокса с цифрой в порядке возрастания обгара.

Таблица 1

Константы скорости сгорания углей при 850 °С в процессе активирования углекислым газом

Исходный кокс	Обозначения угля	Обгар в %	k час$^{-1}$	Исходный кокс	Обозначение угля	Обгар в %	k час$^{-1}$
F	F2	14,9	0,0055	H	H 2	8,1	0,068
	F3	25,2	0,0066		H 3	19,5	0,067
	F4	35,1	0,0055		H 4	35,6	0,11
	F5	53,7	0,012		H 5	49,5	0,12
G	G1	1 6	0,064		H 6	74,2	0,24
	G2	5,1	0,053		H 7	83,5	0,19
	G3	11,1	0,047	J	J 1	5,3	0,092
	G4	18,7	0,056		J 2	12,1	0,10
	G5	30,8	0,062		J 3	20,0	0,13
	G7	74,1	0,055		J 4	30,4	0,12
	G8	83,2	0,217		J 6	73,4	0,10
H	H1	1,6	0,064		J 7	82,0	0,22

В грубом приближении возможно считать константу скорости сгорания постоянной в некоторой начальной области обгаров, пока сгорание угля еще не приводит к сколько-нибудь существенному уменьшению размеров зерен. Этот верхний предел обгаров примерно соответствует 30—40%. В табл. 2 сравниваются средние значения констант скорости сгорания различных углей при 850° С. Данные для углей из сахара и бакелитовой смолы взяты из предыдущего сообщения [4].

Таблица 2

Константы скорости сгорания различных углей при 850° в процессе активирования углекислым газом

Средние значения для области обгаров до 30—50%

Уголь из	Обозначение серии углей	k час$^{-1}$
Сахарозы	B	0,010
Бакелитовой смолы	D	0,019
Березовой смолы .	F	0,006
»	G	0,056
»	H	0,062
»	J	0,11

Скорость сгорания в токе углекислого газа смоляного кокса определяется условия-

ми карбонизации смолы и изменяется в широких пределах. Так, для изученных нами образцов при переходе от кокса F к коксу J константа скорости возрастает почти в 20 раз. Следует отметить, что обезлетучивание всех смоляных коксов производилось в совершенно идентичных условиях и не могло быть причиной столь существенного различия в кинетике окисления.

Карбонизация при медленном повышении температуры в практически инертной среде (кокс F) приводит к более плотному продукту серого цвета с малой реакционной способностью. При этом выход кокса по отношению к взятому количеству смолы относительно велик и составляет около 48%. Быстрое проведение процесса при введении пека или непосредственно смолы малыми порциями в кварцевый стакан, разогретый до 500° С, приводит к образованию рыхлых пористых продуктов черного цвета (коксы G и H). Выход кокса существенно понижается и заключается в пределах 26—22% от веса смолы. Применение в качестве материала для карбонизации пека или непосредственно смолы не сказывается сколько-нибудь существенно на скорости сгорания в процессе активирования.

Прибавление фосфорной кислоты к смоле перед карбонизацией приводит к коксу, характеризующемуся более высокой реакционной способностью (кокс J).

По сравнению с углями из сахарозы и бакелитовой смолы угли из березовой смолы имеют более высокие значения констант скорости сгорания (коксы G, H и J). Только плотный кокс F окисляется еще более медленно.

3. Для качественной оценки характера микропористости образцов активных углей, полученных в результате прогрессирующего активирования смоляных коксов, была измерена адсорбция из водных растворов веществ с различными размерами молекул: нормальных одноосновных жирных кислот от уксусной до гептиловой, фенола, метиленовой голубой и конго-красной. Мы не будем останавливаться на описанном ранее обосновании этого метода [2], заметим только, что эти измерения позволяют расположить активные угли в порядке возрастания доступного для адсорбции объема микропор, определяющего величину эффективной удельной поверхности.

Условия опытов адсорбции не отличались от примененных в предыдущем сообщении [4]. В табл. 3—6 приведены результаты измерений адсорбции растворенных веществ для рядов углей прогрессирующей активации всех серий. Величины обгаров углей в процессе активирования указаны в таблицах рядом с индексами образцов. Интервал обгаров для углей серий G, H и J заключался в пределах от 2 до 85%; для углей серии F получение образцов с высокими обгарами не представляло интереса.

Величины адсорбции органических кислот выражены в миллимолях на грамм угля, а для фенола и красителей — в процентах по отношению к начальной концентрации растворов.

Таблица 3

Величины адсорбции растворенных веществ для углей серии F

Растворенное вещество	Обозначения углей и их обгары при активировании в %				
	F1 6,1	F1 14,9	F3 25,2	F4 35,1	F5 53,7
Уксусная кислота	0,05	0,05	0,103	0,103	0,103
Пропионовая »	0,105	0,105	0,105	0,105	0,105
Валерьяновая »	0,105	0,155	0,155	0,208	0,208
Гептиловая »	0,103	0,155	0,260	0,250	0,260
Фенол	2,75	3,87	6,32	5,59	5,59
Метиленовая голубая	0	0	0	0	0
Конго-красная	0	0	0	0	0

Таблица 4

Величины адсорбции растворенных веществ для углей серии G

Растворенное вещество	Обозначения углей и их обгары при активировании в %							
	G1 1,6	G2 5,1	G3 11,1	G4 18,7	G5 30,8	G6 48,1	G7 74,1	G8 83,2
Уксусная кислота	0,418	0,520	0,725	0,833	0,833	0,833	0,833	0,938
Пропионовая »	0,105	0,725	0,833	0,833	0,833	0,938	0,938	1,30
Валерьяновая »	0,103	0,520	1,04	1,09	1,15	1,41	1,46	1,57
Гептиловая »	0,105	0,418	1,09	1,40	1,46	1,93	2,08	2,24
Фенол	—	—	—	—	50,05	58,0	64,08	71,4
Метиленовая голубая	0	4,7	14,3	21,1	44,3	66,1	83,9	92,9
Конго-красная	0	0	0	0	5,7	26,9	67,0	85,3

Таблица 5

Величины адсорбции растворенных веществ для углей серии H

Растворенное вещество	Обозначение углей и их обгары при активировании в %						
	H1 1,6	H2 8,1	H3 19,5	H4 35,6	H5 49,5	H6 74,2	H7 83,5
Уксусная кислота	0,418	0,573	0,780	0,833	0,885	1,15	1,15
Пропионовая »	0,155	0,365	0,780	0,833	0,990	1,15	1,15
Валерьяновая »	0,103	0,313	0,728	1,15	1,15	1,41	1,67
Гептиловая »	0,105	0,313	0,725	1,25	1,77	2,03	2,19
Фенол	16,8	16,8	31,3	47,7	49,6	63,6	72,2
Метиленовая голубая	0	18,4	18,9	43,1	94,7	~100	~100
Конго-красная	0	0	0	13,8	40,2	99,5	68,6

Таблица 6

Величины адсорбции растворенных веществ для углей серии J

Растворенное вещество	Обозначение углей и их обгары при активировании в %						
	J1 5,3	J2 12,1	J3 20,0	J4 30,4	J5 51,9	J6 73,4	J7 82,0
Уксусная кислота	0,050	0,103	0,103	0,155	0,155	0,155	0,155
Пропионовая »	0,155	0,208	0,260	0,260	0,260	0,260	0,260
Валерьяновая »	0,155	0,313	0,365	0,468	0,625	0,725	0,520
Гептиловая »	0,155	0,365	0,572	0,990	1,04	1,20	0,573
Фенол	2,75	11,7	15,4	26,7	30,6	21,5	21,5
Метиленовая голубая	0	0	10,5	24,6	39,7	47,2	48,3
Конго-красная	0	0	0	0	9,1	18,4	20,8

Образцы углей, полученные путем активирования смоляного кокса F с интервалом обгаров от 6 до 54 %, характеризуются чрезвычайно низкой адсорбционной способностью. Активность угля с максимальным обгаром возрастает приблизительно в 2 раза по сравнению с углем с наименьшим обгаром. Таким образом, несмотря на сгорание угля, эффект активирования практически отсутствует. Крупные микропоры, доступные для молекул красителей, не развиваются в заметном количестве в результате активирования, и для всех образцов углей адсорбция метиленовой голубой и конго-красной неизмеримо мала.

Активирование смоляных коксов G и H (табл. 4 и 5) приводит к высокоактивным углям. Это обязано достаточному развитию относительно крупных пор — макропор и переходных пор в исходных продуктах наряду с существенным объемом микропор. Последний вывод вытекает из сопоставления адсорбционной способности образцов активных углей с малыми обгарами в 5—8% по растворенному веществу с наименьшими молекулами, например, по уксусной кислоте (образцы F1, G2 и H2). Для угля F1 величина адсорбции уксусной кислоты весьма мала и составляет около 0,05 мМ/г. Для углей G2 и H2 адсорбция уксусной кислоты почти в 10 раз больше (0,52—0,57 мМ/г).

Вообще адсорбционная способность по отношению к растворенным веществам для активных углей серий G и H с приблизительно равными обгарами весьма близка. Это показывает, что применение в качестве исходного продукта для получения кокса пека или непосредственно смолы не оказывает сколько-нибудь существенного влияния на адсорбционную способность углей. К тому же реакционные способности кокса G из пека и H из смолы весьма близки (см. табл. 2).

Изменение адсорбционных свойств образцов активных углей из коксов G и H в зависимости от обгара типично для хорошо изученной картины прогрессирующего активирования угля [2, 4]. Для образцов углей с малыми обгарами при адсорбции одноосновных органических кислот наблюдается обратный ряд Траубе, не вполне четко выраженный для смоляных углей (G1 и H1). При дальнейшем увеличении обгара происходит смешанный ряд (G2, H2 и H3) и при достаточно больших обгарах — прямой ряд. Параллельно с возрастанием размеров микропор происходит увеличение адсорбции красителей, сначала по метиленовой голубой (G2 — G4 и H2 — H3) и при больших обгарах, и по конго-красной (G5 — G8 и H4 — H7). По общему уровню активности смоляные угли с высокими обгарами не отличаются от промышленных активных углей.

Для углей из кокса J наблюдается аналогичная картина в изменении адсорбционных свойств образцов углей с обгаром (табл. 6). Однако общий уровень активности этих углей в два и более раз ниже. Как мелкие, так и относительно крупные микропоры, доступные для больших молекул красителей, развиваются относительно слабо в процессе активирования. Таким образом, присутствие фосфорной кислоты в угле затрудняет активирование, несмотря на повышенную реакционную способность кокса J.

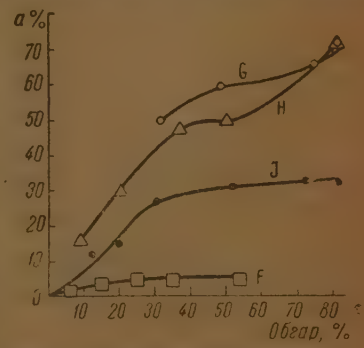


Рис. 1. Зависимость между величиной адсорбции фенола из водного раствора и обгаром угля в процессе активирования

На рис. 1 представлено графически изменение адсорбционной способности углей всех серий в зависимости от обгара по растворенному веществу с относительно небольшими молекулами — фенолу. Кривые дают качественное представление о развитии в углях относительно мелких микропор. Активирование наиболее плотного кокса F в интервале обгаров от 20 до 60% не сопровождается образованием микропор и возрастанием удельной поверхности. Для более рыхлых образцов смоляных коксов G и H со значительным объемом макропор наблюдается наибольшее развитие системы микропор с возрастанием обгара. Сколько-нибудь существенное различие в адсорбционной способности углей серии G и H по фенолу отсутствует.

Для кокса J, содержащего фосфорную кислоту, приблизительно равномерное развитие микропор имеет место до обгара около 30%, и при даль-

нейшем активировании адсорбционная способность по фенолу и, следовательно, поверхность микропор лишь несущественно возрастают.

На рис. 2 изображено изменение адсорбционных свойств смоляных активных углей по красителям в зависимости от обгара. Левая половина рисунка отвечает адсорбции метиленовой голубой, а правая — конго-красной. Приблизительно эти кривые дают представление о развитии в углях системы крупных микропор, доступных для больших молекул метиленовой голубой и субмикроскопических коллоидных частиц конго-красной.

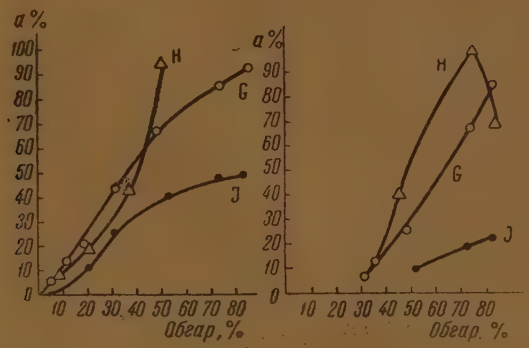


Рис. 2. Зависимость между величинами адсорбции метиленовой голубой и конго-красной из водных растворов и обгаром угля в процессе активирования

Мы уже отмечали ранее, что для углей серии F (табл. 3) величины адсорбции красителей неизмеримо малы и практически равны нулю. Поэтому активирование наиболее плотного кокса F не сопровождается образованием в заметных количествах крупных микропор. Эта разновидность микропор получает наибольшее развитие при активировании коксов G и H. Необходимо отметить, что в данном случае между адсорбционной способностью углей серии G и H наблюдается более значительное различие, чем в случае фенола. Как раз для адсорбции небольших молекул фенола более существенную роль играют относительно мелкие микропоры со значительно большей эффективной удельной поверхностью и повышенными значениями адсорбционных потенциалов.

Сравнение адсорбционной способности углей серий G и H по конго-красной позволяет сделать вывод о преобладании в угле наиболее крупных микропор.

Для углей серии J относительно большое развитие в процессе активирования имеют микропоры, доступные для крупных молекул метиленовой голубой. Более крупные микропоры образуются в сравнительно небольших количествах. Таким образом, карбонизация смолы в присутствии фосфорной кислоты и содержание ее в коксе неблагоприятно сказываются на развитии при активировании всей системы микропор угля.

4. Для всех образцов смоляных углей были исследованы изотермы адсорбции паров бензола при 20° С по вакуумному методу сорбционных весов. Предварительное эвакуирование углей производилось путем откачки трехступенчатым ртутным насосом при 450° С в течение 6 часов.

В табл. 7 даны интерполированные по графикам изотерм величины адсорбции при различных равновесных концентрациях для широкого интервала.

Таблица дает наглядное представление о чрезвычайно низкой адсорбционной способности образцов углей, полученных путем активирования

Таблица 7

Величины адсорбции паров бензола при 20°С для углей серии F

Обозначения углей	Обгар в %	При равновесных концентрациях C мМ/л					
		$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-1}$	1,0	4,1
F1	6,1	—	—	0,02	0,04	0,05	0,07
F2	14,9	0,06	0,09	0.14	0,18	0,22	0,27
F4	35,1	—	—	0.06	0,14	0.16	0,36
F5	53,7	—	—	0,03	0,15	0,24	0,52

весьма плотного и малопористого смоляного кокса F. По существу эти угли являются хотя и активированными, но практически неактивными.

Несмотря на низкую активность, для углей серии F наблюдается типичная картина, характерная для прогрессирующего активирования. Так, с возрастанием обгара величины адсорбции в области малых равновесных концентраций, например 0,01 мМ/л, достигают максимума при некотором значении обгара и монотонно возрастают с обгаром при высоких концентрациях, близких к насыщению.

В табл. 8 содержатся экстраполированные величины адсорбции для различных равновесных концентраций в зависимости от обгара для углей серии G.

Таблица 8

Величины адсорбции паров бензола при 20°С для углей серии G

Обозначения углей	Обгар в %	При равновесных концентрациях C мМ/л					
		$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-1}$	1,0	4,1
G1	1,6	0,10	0,13	0,15	0,17	0,18	0,27
G2	5,1	0,34	0.48	0,58	0,67	0,79	0,91
G3	11,1	0,53	0,78	1,02	1,22	1,40	1,59
G4	18,7	0.62	0,90	1,19	1.46	1,64	1.98
G5	30,8	0,85	1,24	1,78	2,33	2 76	3,51
G6	48,1	0,90	1.48	2,20	3,00	3,70	5,08
G7	74,1	0,86	1,44	2,35	3,39	4,40	7,13
G8	83,2	0,79	1,40	2,41	3,85	5,45	8,31

Из табл. 8 следует, что более рыхлый и пористый кокс из пека G хорошо активируется углекислым газом при 850° С. Оптимальный обгар для адсорбции в области малых равновесных концентраций близок к 50 %

Таблица 9

Величины адсорбции паров бензола при 20°С для углей серии H

Обозначения углей	Обгар в %	При равновесных концентрациях C мМ/л					
		$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-1}$	1,0	4,1
H1	1,6	0,41	0,50	0,56	0,60	0.68	0,96
H2	8,1	0,32	0,44	0,56	0,67	0,80	1.27
H3	19,5	0.49	0,69	0,90	1.12	1,39	2.71
H4	35,6	0,79	1,15	1,55	1,84	2.27	3,47
H5	49,5	1,07	1,55	2.10	2,66	3,48	11,67
H6	74,2	1,16	1,85	2,98	4,20	6,34	12,10
H7	83,5	1,05	1,69	2,79	4,14	5,41	—

(G6). По общему уровню активности уголь G6 не отличается от технических активных углей. В области высоких равновесных концентраций (1—4 мМ/л) появляется тенденция к существенному возрастанию величин адсорбции, в особенности для углей G6 — G8, с достаточно высокими обгарами. Это свидетельствует о развитии в процессе активирования переходных пор, заполняющихся в результате капиллярной конденсации.

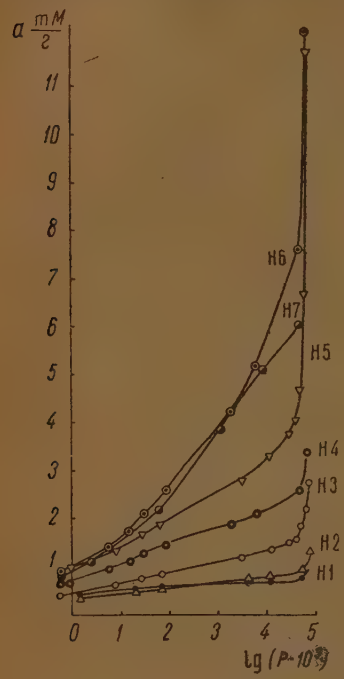


Рис. 3. Изотермы адсорбции паров бензола в полулогарифмической шкале для углей серии Н

В табл. 9 приведены экстраполированные величины адсорбции для различных равновесных концентраций для углей серии Н.

Угли серии Н, полученные путем активирования смоляного кокса, образовавшегося при непосредственной карбонизации березовой смолы, характеризуются наибольшей адсорбционной способностью. Для этих образцов величины адсорбции более высоки как при малых, так и при высоких равновесных концентрациях. Оптимальный обгар для адсорбции в области малых равновесных концентраций вновь не выражен резко и смещен в сторону более высоких значений (около 75% для угля Н6).

Изотермы адсорбции в полулогарифмической шкале для углей этой серии изображены на рис. 3. Нормальная картина прогрессирующего активирования угля выражена достаточно ясно. Особенность изотерм углей серии Н состоит в весьма значительном резком подъеме в области высоких концентраций, характерном не только для сильно проактивированных углей, но и для образцов с обгаром в несколько процентов. Следовательно, переходные поры, имеющие значение для капиллярной конденсации, уже содержатся в заметном количестве в коксе Н и получают существенное развитие в процессе активирования.

Таблица 10

Величины адсорбции паров бензола при 20°С для углей серии J

Обозначения углей	Обгар в %	При равновесных концентрациях C мМ/л					
		$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-1}$	1,0	4,1
J1	5,3	0,30	0,31	0,34	0,37	0,42	0,46
J2	12,1	—	0,36	0,44	0,52	0,61	0,68
J3	20,0	—	0,45	0,65	0,87	1,16	1,25
J4	30,4	0,27	0,47	0,72	1,18	1,72	1,84
J5	51,9	0,30	0,55	1,04	1,94	3,71	4,62
J7	82,0	—	0,30	0,69	1,26	2,69	5,43

Опытные данные для углей серии J из кокса с добавкой фосфорной кислоты приведены в табл. 10.

Из сравнения табл. 9 и 10 легко сделать вывод о том, что по общему уровню активности в отношении паров бензола угли серии J при приблизительно одинаковых обгарах в 2—3 раза ниже, чем угли серии H. Оптимум активности в области малых концентраций достаточно ясно выражен для обгара около 50 %. В интервале высоких концентраций (1—4 мМ/л для образцов J1—J4 не наблюдается подъема изотерм. Для угля J5 этот эффект становится заметным, а для угля J7 — резко выраженным. Таким образом, в данном случае образование существенного количества переходных пор в образцах углей с достаточно высокими обгарами является результатом процесса активирования.

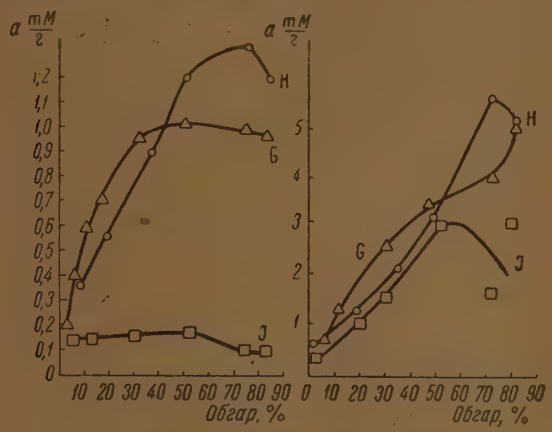


Рис. 4. Изопикны адсорбции паров бензола при 20° для областей низких и высоких равновесных давлений

Влияние степени активирования, оцениваемой по величине обгара, на адсорбционные свойства углей серий G, H и J в области относительно малых равновесных давлений [$\lg(p\cdot10^3) = 0{,}6$; $p/p_s = 5{,}3\cdot10^{-5}$] показано на левой половине рис. 4. Относительное расположение кривых, представляющих собой изопикны, в общем аналогично ранее рассмотренным кривым для метиленовой голубой (рис. 2). Отличие состоит в более резком понижении адсорбционных свойств углей серии J по парам бензола по сравнению с метиленовой голубой из водного раствора. Для углей серий C и D из фенолальдегидной смолы мы наблюдали более близкое соответствие кривых для бензола и фенола [4]. В данном случае сравнение рис. 1 и 4 указывает на существенное различие в расположении кривых для углей серий G и H, для области высоких обгаров. Относительное преобладание в углях H по сравнению с углями G более крупных макропор, доступных для частиц конго-красной (рис. 2, правая половина), может служить причиной пониженных величин адсорбции паров бензола в области малых равновесных концентраций.

Семейство изопикн для углей серий G, H и J для области высоких относительных давлений [$\lg(p\cdot10^3) = 4{,}0$; $p/p_s = 0{,}133$] изображено на правой половине рис. 4, где масштаб по оси ординат уменьшен в 5 раз. Общий характер кривых остается без изменений. Однако угли серии J по своей активности при высоких концентрациях паров бензола уже приближаются к углям G и H.

На рис. 4 отсутствуют кривые для углей серии F по причине их весьма низкой активности.

5. Для измеренных изотерм адсорбции паров бензола были вычислены

константы уравнения изотерм адсорбции Дубинина и Радушкевича [5], которое в данном случае стандартного пара ($\beta = 1$) имеет вид:

$$a = \frac{W_0}{v} \exp\left[-BT^2 (\lg p / p_s)^2\right]. \qquad (2)$$

В уравнении константа W_0 выражает предельный объем адсорбционного пространства и константа B определяет характер распределения величин адсорбционного пространства по адсорбционным потенциалам. Это уравнение в координатах $\lg a - (\lg p_s/p)^2$ выражается прямой линией. Соответствие экспериментальных точек линейной зависимости является критерием применимости уравнения изотермы (2); параметры прямой позволяют вычислить константы уравнения W_0 и B. Более детально это изложено в предыдущем сообщении по работе [4].

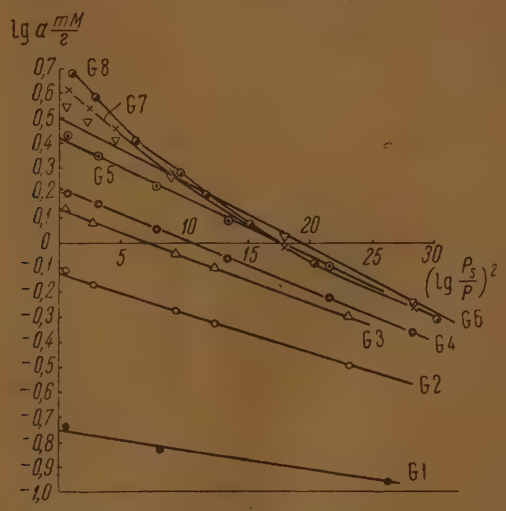


Рис. 5. Изотермы адсорбции паров бензола при 20° для углей серии G в линейной шкале по уравнению (2)

Для иллюстрации соответствия опытных данных уравнению изотермы адсорбции на рис. 5 изображены результаты опытов для углей серии G в линейной форме. Экспериментальные точки для углей G1 — G6, обгар которых в процессе активирования не превышает 50%, вполне удовлетворительно укладываются на прямые линии. Изотермы адсорбции для образцов G7 и G8 с большими обгарами (74—83%) не удовлетворяют уравнению (2). Причины отклонений уже подвергались обсуждению в предыдущих сообщениях [4, 5].

В табл. 11 приведены константы уравнения изотермы (2) для бензола при 20° С для исследованных углей серий G, H и J и указаны интервалы применимости уравнения в величинах относительных давлений p/p_s.

Как и для активных углей из фенолальдегидной смолы, уравнение (2) удовлетворительно применимо для смоляных углей серий G, H и J в интервале относительных давлений от $5 \cdot 10^{-6}$ до 0,01—0,1, что отвечает интервалу давлений в мм рт. ст. приблизительно от $4 \cdot 10^4$ до 1—10 мм.

По мере прогрессирующего активирования смоляного угля наблюдается возрастание величины предельного объема адсорбционного пространства W_0 в соответствии с увеличением объема микропор. Мы уже неоднократно отмечали ранее параллелизм между изменением величин W_0

Таблица 11

Константы уравнения изотермы (2) для смоляных углей и границы интервалов его применимости
Бензол 20°С

Уголь	C	$D \cdot 10^6$	W_0 см³/г	$B \cdot 10^6$	Границы интервала p/p_s от	до	$v_{мп}$ см³/г
G1	—0,750	0,810	0,016	0,218	$7 \cdot 10^{-6}$	0,2	0,016
G2	—0,125	1,58	0,067	0,425	$1 \cdot 10^{-5}$	0,2	0,068
G3	0,135	1,93	0,121	0,519	$1 \cdot 10^{-5}$	0,2	0,12
G4	0,215	2,03	0,146	0,545	$5 \cdot 10^{-6}$	0,15	0,14
G5	0,420	2,39	0,233	0,643	$5 \cdot 10^{-6}$	0,15	0,24
G6	0,500	2,59	0,651	0,696	$5 \cdot 10^{-6}$	0,15	0,32
H1	—0,200	0,777	0,056	0,208	$2 \cdot 10^{-5}$	0,1	0,059
H2	—0,140	1,69	0,064	0,454	$2 \cdot 10^{-5}$	0,1	0,068
H3	0,115	2,19	0,116	0,588	$7 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0,12
H4	0,335	2,14	0,192	0,576	$6 \cdot 10^{-6}$	0,1	0,20
H5	0,468	2,17	0,261	0,582	$7 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-2}$	0,29
H6	0,685	3,13	0,430	0,842	$6 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-2}$	0,52
J1	—0,420	0,263	0,034	0,071	$7 \cdot 10^{-6}$	0,1	0,037
J2	—0,235	1,61	0,052	0,432	$4 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0,053
J3	0,025	2,85	0,094	0,765	$4 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0,099

и объема микропор, если обгар угля при активировании не слишком велик [4]. Одновременно с ростом обгара угля увеличиваются значения констант B, что соответствует все менее и менее резкому подъему изотермы в области малых концентраций.

В последней графе табл. 11 приведены объемы микропор изученных образцов углей, вычисленные по методу Дубинина и Завериной по величинам адсорбции паров бензола. Детали этого определения изложены в предыдущем сообщении [4]. Для активных углей, не обладающих слишком крупными микропорами (обгар при активировании не более 50%), объемы микропор практически совпадают с предельными объемами адсорбционного пространства W_0. В этих случаях константа W_0 уравнения изотермы адсорбции (2) имеет простой физический смысл.

Для образцов активных углей с большими обгарами адсорбция может осложняться капиллярной конденсацией. Тогда вычисляемые по методу Дубинина и Завериной объемы микропор будут преувеличенными. Не исключено, что и в этих случаях объем собственно микропор будет выражаться предельным объемом адсорбционного пространства, т. е. константой уравнения W_0 (примеры углей G6, H6). Более детальные исследования в этом направлении будут представлять несомненный интерес.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность А. П. Бирюкову и Б. А. Васьковскому за поддержку работы.

Выводы

1. Изучено прогессирующее активирование углекислым газом при 850° С ряда коксов из березовой смолы, полученных в различных условиях. Рассмотрена зависимость кинетики сгорания смоляного угля от условий получения кокса.

2. Дана оценка характера пористости полученных образцов углей каждой серии по измерениям адсорбции растворенных веществ с различными размерами молекул.

3. Для всех углей измерены изотермы адсорбции паров бензола при 20° С по вакуумному методу сорбционных весов в широком интервале относительных давлений.

4. Показана связь между изменением структуры активных смоляных углей в процессе прогрессирующего активирования и их адсорбционными свойствами. Условия образования смоляного кокса имеют важное значение для активности углей. В определенных условиях может образовываться плотный, серый, практически не активирующийся смоляный кокс.

Академия Наук СССР
Отделение химических наук
Москва

Поступила
1.XII.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Дубинин, ЖРХО, 62, 1829, 1930.
2. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, Acta Phys. Chim. 4, 467, 1936.
3. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина и Л. В. Радушкевич, Журн. физ. хим., 21, 1351, 1947.
4. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, Журн. физ. хим. 23, 469, 1949.
5. М. М. Дубинин, Юбилейный сборник Академии Наук СССР, часть 1, 562, 1947.

ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

А. Д. Рунов, А. В. Киселев, В. Ф. Киселев и С. Н. Алексеев

Исследование зависимости теплоты адсорбции из растворов от адсорбированного количества и от температуры представляет большой интерес для термодинамики адсорбции из растворов [1].

Немногочисленные работы [2—13], посвященные измерениям теплот смачивания твердых адсорбентов растворами, совершенно не затрагивали вопроса о температурной зависимости теплоты адсорбции из растворов.

В случае адсорбции чистых жидкостей непосредственными измерениями при разных температурах в калориметре с управляемой оболочкой одним из авторов этой работы вместе с Б. В. Ильиным было показано [14, 15], что теплота смачивания различными жидкостями адсорбентов разной природы и структуры мало зависит или совсем не зависит от температуры. Теплота адсорбции органических паров на угле [16, 17] и аммиака и метиламинов на силикагеле [18] также практически не зависит от температуры. В случае адсорбции CO_2 на угле и силикагеле теплота адсорбции с ростом температуры немного уменьшается [19]. Таким образом, в случае адсорбции чистых веществ на нерастворяющих адсорбентах теплота адсорбции мало зависит от температуры что, повидимому, связано с независимостью от температуры полных поверхностных и межфазных энергий чистых веществ, наблюденной в случае взаимно нерастворимых жидкостей [20].

Калориметрических измерений теплот адсорбции из растворов при разных температурах до сих пор не было сделано.

Сопоставления изотермы теплот смачивания растворами с изотермой адсорбции из растворов также сделано не было, за исключением одного случая [13], но и в этом случае можно было сделать только качественные выводы. Таким образом до сего времени нельзя было вычислить дифференциальные теплоты адсорбции из растворов из непосредственных калориметрических измерений.

Были сделаны попытки косвенного вычисления теплот адсорбции из растворов. Молярные теплоты адсорбции жирных кислот при разных температурах на границе раствор — воздух были вычислены Ребиндером [21]. Он получил чрезвычайно резкий рост теплоты адсорбции с температурой. В интервале температур от 0 до 100° вычисленные им величины увеличивались в несколько раз (до 5—10 раз). С ростом концентрации его величины при одних температурах падают, при других проходят через максимум.

Такое резкое увеличение теплоты адсорбции с ростом температуры кажется маловероятным. Исследование этого вопроса показывает [1] что полученные Ребиндером величины теплот адсорбции из растворов неправильны.

Гейне и Поляни [22] вычислили теплоты адсорбции из растворов органических веществ на угле из изотерм, снятых при разных температурах. Гейне и Поляни пришли к выводу о росте предельной адсорбции с ростом температуры и к отрицательным теплотам смачивания угля растворами

органических веществ. Одним из авторов настоящей работы было показано [1], что эти выводы Гейне и Поляни не подтверждаются опытом и связаны с выбором кристаллов растворенных веществ за исходное состояние при определении работы адсорбции из растворов.

В настоящей работе приводятся результаты непосредственных калориметрических измерений теплот смачивания активного угля растворами пропилового спирта и воды при двух температурах в широкой области концентраций от чистой воды до чистого пропилового спирта. Для той же системы снята изотерма адсорбции в возможно более широком интервале концентраций.

Материалы и опыты

Примененный активный уголь представлял образец, описанный в одной из прежних наших работ [23].

Уголь предварительно очищался и обрабатывался так же, как и для опытов по адсорбции из растворов [23]. После этого он измельчался, просеивался через тонкое сито и засыпался в калориметрические ампулы, изображенные на рис. 1, с тонким донышком и верхом (*1* и *2*) через отросток *6*,

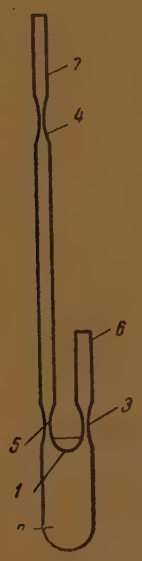


Рис. 1. Ампула для откачки адсорбентов и для разбивания в калориметре; *1* и *2* — тонкие пленочки разбиваемые в калориметре, *3* — место отпайки отростка для засыпки адсорбента, *4* — место отпайки вакуумной линии над печью после откачки, *5* — место отпайки перед помещением ампулы в калориметр, *6* — трубка для засыпки адсорбента, *7* — отросток для откачки

который после этого отпаивался у *3*. Далее, отростком *7*, имеющим перетяжки *4* и *5*, ампулы припаивались к гребенке, спаянной с высоковакуумной установкой. Под ампулы подводился термостат и они откачивались в течение нескольких дней при 400° до вакуума порядка 10^{-5} при этой температуре, после чего отпаивались у перетяжки *4* при разогретом термостате и действующих насосах. Затем отросток *7* отпаивался у перетяжки *5*, и ампула взвешивалась на воздухе и в воде для приведения ее веса к весу в пустоте.

При сборке калориметра ампула помещалась в гнездо-корзиночку над острием в калориметрической (смачивающей) жидкости, а через крышку калориметра проходил стерженек, на нижнем изолированном конце которого помещался острый боек с заплечиками. В нужный момент нажатием на стерженек ампула разбивалась сразу сверху и снизу, так что адсорбент свободно промывался жидкостью. Разбивание ампулы с одного конца оказалось непригодным, так как в результате гидравлического удара

происходило сжатие порошка в другом ее конце, что мешало быстрому его смачиванию.

Применялся химически чистый препарат пропилового спирта, который перегонялся с дефлегматором, затем отогнанная фракция перегонялась на колонке, абсолютировалась прокаленным CaO и снова перегонялась на колонке при температуре кипения 97° С. Полученный пропиловый спирт имел показатель преломления $n_D^{20} = 1{,}3868$.

Концентрации исходных и равновесных растворов устанавливались с помощью интерферометра.

Измерения теплот смачивания были начаты в калориметре, представлявшем собой прибор, описанный Ильиным и Киселевым [14] и усовершенствованный с помощью применения термометров сопротивления для измерения температуры и автоматического термостатирования оболочки [13]. При выполнении этой работы в калориметр был введен еще один термометр сопротивления, включенный в мост Уитстона с термометром сопротивления оболочки. Зеркальный гальванометр этого регулирующего моста управлял максимальным фотореле регулирующим нагреванием оболочки, что обеспечивало работу калориметра по принципу постоянного теплообмена. Таким образом, этот калориметр в конце настоящего исследования работал в основном так же, как недавно описанный универсальный адсорбционный калориметр [24], но с меньшей чувствительностью. Его термометрическая чувствительность составляла 0,0001—0,0003°, что соответствует калориметрической чувствительности в 0,01—0,04 калории.

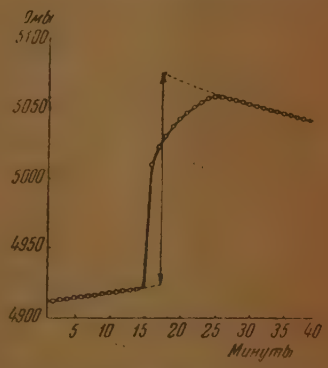


Рис. 2. Температурный ход калориметра при измерении теплоты смачивания в опыте с термостатированной оболочкой

После сборки калориметр выдерживался в течение нескольких часов, после чего начинались отсчеты. Теплоемкость системы определялась несколько раз с помощью электрического нагревателя и компенсационной установки [14, 13, 24].

На рис. 2 приведено изменение температуры калориметра в одном из опытов по измерению теплоты смачивания при работе с изотермической оболочкой [13], а на рис. 3 — при работе по принципу постоянного теплообмена [24]. Преимущества второго способа работы очевидны. Из рис. 3 видно, что главный период в этих опытах заканчивался достаточно быстро даже при низкой температуре; его протяженность не превышала 10—20 мин. во всех измерениях.

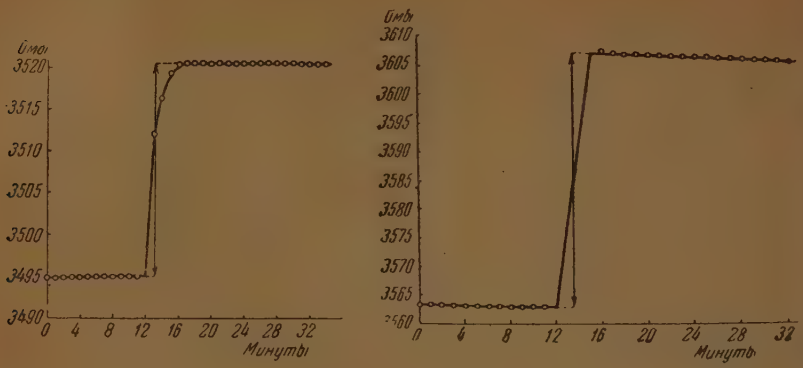
Опыты производились при 20 и 50°. Перестройка калориметра с одной температуры на другую производилась с помощью соответствующего изменения соотношения плеч управляющего оболочкой моста.

После опыта калориметр разбирался, бралась проба на определение концентрации, после чего суспензия смывалась в стакан и процеживалась через сито, задерживавшее стекло и пропускавшее уголь. Стекло подсушивалось, отсеивалось от прилипших пылинок угля и взвешивалось, что давало возможность определить вес угля.

Благодаря большой летучести пропилового спирта точность измерений теплот смачивания была невелика; она составляла около $\pm 0{,}5$, ± 1 кал/г.

Измерение адсорбции пропилового спирта из водных растворов производилось так же, как описано ранее [23]. В области больших концентраций процент извлечения спирта быстро падал, что делало определения адсорбции при концентрациях вблизи концентрации чистого пропилового спирта

ненадежными [23]. Для более точных измерений в широком интервале концентрации при повышенных температурах требуется методика, обеспечивающая надежное отделение анализируемой порции равновесного раствора при температуре опыта до вскрытия ампул.



а б

Рис. 3. Температурный ход калориметра при измерении теплоты смачивания (*а*) и калибровке (*б*) в опыте с оболочкой, управляемой по способу постоянного теплообмена

Результаты измерений

Результаты измерений теплот смачивания угля растворами пропилового спирта и воды приведены в табл. 1 и на рис. 4.

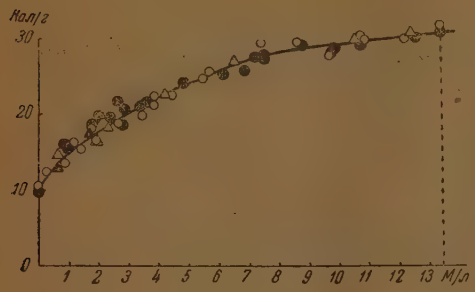


Рис. 4. Теплоты смачивания косточкового угля растворами вода + пропиловый спирт. На оси абсцисс — концентрация пропилового спирта в М/л. Кружочки — опыты с изотермической оболочкой, треугольники — с управляемой по принципу постоянного теплообмена; незаштрихованные точки — опыты при 20°, заштрихованные — при 50°

В них собраны результаты всех опытов—за исключением тех, в которых имели место определенные дефекты: неправильное разбивание ампулы, дефекты регулировки и т. п. На рис. 4 особо отмечены измерения, произведенные в опытах с управлением оболочкой калориметра по принципу постоянного теплообмена. Эти измерения практически совпадают с измерениями в опытах с изотермической оболочкой.

Приведенные результаты показывают, что по мере роста концентрации пропилового спирта теплота смачивания увеличивается на всем интервале концентраций вначале быстро, затем медленнее*.

---

* Аналогичное изменение теплоты смачивания угля с ростом концентрации раствора метилового спирта в воде было найдено Ильиным и Розановым [4].

Таблица 1

Результаты измерений теплот смачивания косточкового угля растворами вода + пропиловый спирт

При 20°			При 50°		
Концентрация пропилового спирта М/л	Теплота смачивания кал/г	Характеристика работы калориметра	Концентрация пропилового спирта М/л	Теплота смачивания кал/г	Характеристика работы калориметра
Вода	10,0	С изотермической оболочкой	Вода	9,4	С изотермической оболочкой
0,275	12,6	То же	То же	10,4	То же
0,585	14,4	С постоянным теплообменом	0,610	13,1	С постоянным теплообменом
0,845	13,5	С изотермической оболочкой	0,880	15,9	С изотермической оболочкой
1,130	16,1	То же	0,920	15,6	То же
1,425	15,3	» »	1,700	17,5	С постоянным теплообменом
1,755	17,9	» »	1,700	18,4	С изотермической оболочкой
1,860	16,5	» »	1,940	19,9	То же
1,870	16,3	С постоянным теплообменом	2,390	19,6	» »
2,270	18,1	То же	2,425	19,6	» »
2,605	18,9	С изотермической оболочкой	2,550	21,6	» »
3,370	19,9	То же	2,715	21,6	» »
3,785	21,1	» »	2,735	18,7	» »
3,800	22,3	» »	3,355	21,3	» »
4,190	21,8	С постоянным теплообменом	3,680	21,4	» »
			4,800	24,1	» »
4,405	22,6	С изотермической оболочкой	6,195	25,2	С изотермической оболочкой
5,470	24,3	То же	6,820	25,6	То же
5,650	25,6	» »	7,225	27,2	» »
6,425	27,3	С постоянным теплообменом	7,540	27,2	» »
7,390	29,3	С изотермической оболочкой	7,570	27,5	» »
8,620	29,3				
9,690	27,6	То же	8,715	29,2	» »
		» »	9,770	27,8	» »
10,620	29,5	С постоянным теплообменом	9,800	28,3	» »
10,720	30,0	С изотермической оболочкой	10,700	29,2	» »
10,850	29,6	То же	12,570	29,8	» »
12,200	29,8	» »			
12,420	30,4	С постоянным теплообменом			

Чистый спирт	При 10°	и 31,7	Опыты с изотермической оболочкой
То же	» 20°	31,4	
»	» 35°	31,8	
		30,8	

Из рис. 4 видно, что в пределах достигнутой точности результаты измерений при 20° и при 50° ложатся на одну и ту же кривую. Таким образом, как и в случае чистых жидкостей [14, 15], температурный коэффициент теплоты смачивания угля растворами пропилового спирта и воды невелик.

В табл. 2 приведены результаты измерений адсорбции пропилового спирта из водных растворов при 20°, выполненные М. Г. Тереховой и О. М. Джигит [23] и Т. Н. Мороховец на том же угле.

Таблица

Результаты измерений адсорбции пропилового спирта на косточковом угле из водных растворов при 20°С

Концентрация мМ/л	Адсорбция мМ/г	Концентрация мМ/л	Адсорбция мМ/г	Концентрация мМ/л	Адсорбция мМ/г
15	0,54	570	3,91	3242	4,44
27	0,82	602	4,02	3944	4,11
47	1,21	648	4,01	3964	4,23
72	1,50	673	4,02	4092	4,15
77	1,80	758	4,12	4335	3,87
105	1,[illegible]4	765	4,28	4579	3,93
105	1,86	857	4,29	4702	3,76
134	2,09	888	4,49	5035	3,55
148	2,38	1117	4,82	6485	2,77
164	2,32	1600	5,00	6810	2,64
259	2,84	1617	5,00	6862	2,64
296	3,00	1980	4,97	7015	2,46
318	3,26	2007	5,03	7812	2,11
433	3,40	2512	4,87	7912	2,09
438	3,58	2515	4,84	8105	2,01
458	3,81	2954	4,62	[illegible]	1,76
499	3,77	3054	4,56		

На рис. 5 эти результаты изображены в виде изотермы адсорбции (кривая *1*).

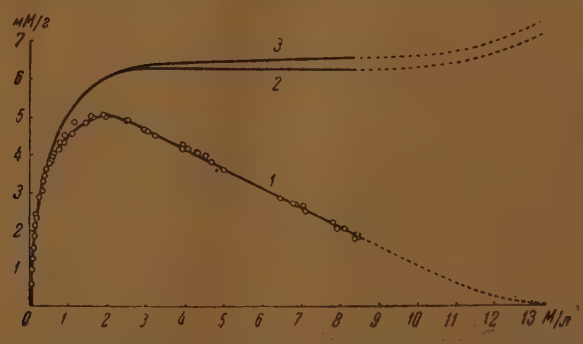


Рис. 5. Изотермы адсорбции x_3 (кривая *1*) и полного содержания в адсорбционном объеме a_3 (кривые *2* и *3*) для пропилового спирта из водных растворов косточковым углем. Кривая *2* вычислена по уравнению (*2*) при $v_a = 0{,}53_5$ см³/г, а кривая *3* — при $v_a = 0{,}56$ см³/г

В области малых концентраций были произведены измерения адсорбции при разных температурах (рис. 6), однако результаты измерений при повышенных температурах гораздо менее точны из-за заметного испарения в момент вскрытия ампул.

На рис. 7 результаты измерений адсорбции при 35° сравнены с изотермой 20° в широком интервале концентраций. Из рисунка видно, что с ростом

мпературы максимум на изотерме адсорбции понижается, восходящая етвь смещается в область больших концентраций, нисходящая ветвь сме-ается в область меньших концентраций. При понижении температуры аксимум смещается, повидимому, в область низких концентраций, а нис-одящая линейная ветвь изотермы пересекает ось концентраций при кон-

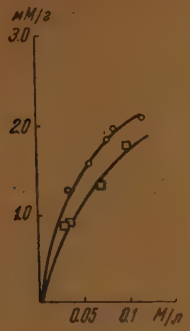


Рис. 6. Изотермы адсорбции пропилового спирта из водных растворов косточковым углем при разных температурах в области малых концентраций. Кружочки — при 20°, квадратики — при 35°

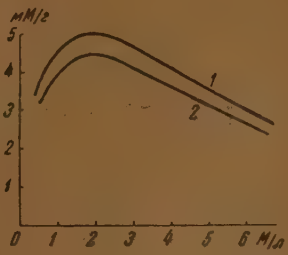


Рис. 7. Изотермы адсорбции пропилового спирта из водных растворов углем при 20° (кривая *1*) и 35° (кривая *2*) в широкой области концентраций

ентрации чистого пропилового спирта. Эти результаты находятся в пол-ом соответствии с теорией адсорбции из растворов В. К. Семенченко 25]. С ростом температуры изотерма снижается, а линейная ее часть в бласти больших концентраций искривляется.

Приведенные на рис. 7 данные допускают только качественное срав-ение из-за недостаточной точности работы при повышенной температуре, также потому, что порция угля, исследованного при 35°, несколько от-ичалась условиями промывки. Тем не менее общий характер смещения етвей изотермы с ростом температуры остается несомненным.

Оценка величин дифференциальных теплот адсорбции пропилового спирта из водных растворов углем

Большой интерес представляют величины дифференциальных теплот дсорбции из растворов и их зависимость от степени заполнения дсорбционного пространства. Для оценки этих величин мы восполь-овались указанным одним из авторов [1] способом, при котором ифференциальные теплоты адсорбции $\frac{\partial Q}{\partial x_3}$ для ряда значений концен-рации выражаются отношением наклона изотермы теплоты смачивания $\frac{\partial Q}{\partial c_3}$ к наклону изотермы адсорбции $\frac{\partial x_3}{\partial c_3}$ *. Величины $\frac{\partial Q}{\partial c_3}$ были опре-елены из интерполированной изотермы рис. 4 для ряда значений c_3, ричем интервалы Δc_3 подбирались так, чтобы соответствующие интер-

* В соответствии с ранее принятым способом обозначения [1] индекс 1 отно-ится к адсорбенту, индекс 2 — к неактивному компоненту (воде), а индекс 3 — к оверхностно-активному (пропиловому спирту).

валы ΔQ составляли не менее одной — двух калорий. На рис. 8 дана зависимость полученных таким образом величин $\frac{\partial Q}{\partial c_3}$ от c_3, которая выражается монотонно убывающей кривой.

Оценка величин $\frac{\partial x_3}{\partial c_3}$ была произведена из изотермы рис. 5 (кривой *1*). Зависимость $\frac{\partial x_3}{\partial c_3}$ от концентрации изображена на рис. 9

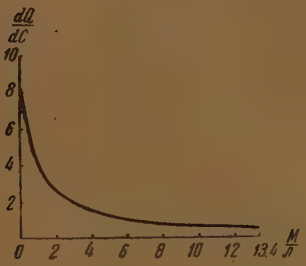


Рис. 8. Зависимость наклона изотермы $Q(c_3)$ (рис. 4) от концентрации

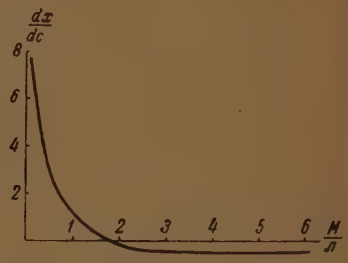


Рис. 9. Зависимость наклона изотермы $x_3(c_3)$ (рис. 5, кривая *1*) от концентрации

В максимуме изотермы адсорбции производная обращается в нуль и с дальнейшим ростом концентрации достигает приблизительно постоянного отрицательного значения $\frac{\partial x_3}{\partial c_3} = -0{,}53_5$ см³/г

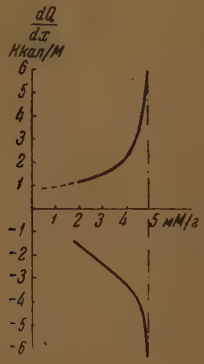


Рис. 10. Зависимость дифференциальной молярной теплоты адсорбции пропилового спирта $\frac{\partial Q}{\partial x_3}$ из водных растворов углем от адсорбированного количества x_3

На рис. 10 изображена зависимость дифференциальной теплоты адсорбции $\frac{\partial Q}{\partial x_3} = \frac{\partial Q}{\partial c_3} \Big/ \frac{\partial x_3}{\partial c_3}$ от адсорбированного количества x_3. Эта зависимость выражается двумя ветвями: одна из них лежит в области положительных значений $\frac{\partial Q}{\partial x_3}$ (соответственно возрастающей ветви изотермы адсорбции), а другая — в области отрицательных значений $\frac{\partial Q}{\partial x_3}$ (соответственно убывающей ветви изотермы адсорбции). В максимуме изотермы адсорбции $\left(\text{при } x_3 = 4{,}9_5 \text{ мМ/г}\right)$ кривая $\frac{\partial Q}{\partial x_3}(x_3)$ терпит разрыв. Начальный (пунктирный) участок первой ветви был грубо оценен на основании того, что площади под этой кривой, прибавленны

теплоте смачивания угля чистой водой Q_2^l, должны давать теплоту мачивания растворами Q:

$$Q = Q_2^l + \int_0^{x_3} \frac{\partial Q}{\partial x_3} dx_3. \qquad (1)$$

Для вычисления Q в области высоких концентраций соответственно вум ветвям кривой $\frac{\partial Q}{\partial x_3}$ интеграл разбивается на два:

$$Q = Q_2^l + \int_0^{x_{3\,\max}} \left(\frac{\partial Q}{\partial x_3}\right)_{\mathrm{I}} dx_3 + \int_{x_{3\,\max}}^{0} \left(\frac{\partial Q}{\partial x_3}\right)_{\mathrm{II}} dx_3, \qquad (1')$$

ричем второй интеграл выражает положительные по величине площади ежду осью x_3 и нижней ветвью кривой зависимости $\left(\frac{\partial Q}{\partial x_3}\right)_{\mathrm{II}}$ от x_3.

Изображенный на рис. 10 ход кривых дифференциальных теплот дсорбции находится в качественном согласии с отмеченным выше мещением изотерм адсорбции с ростом температуры. Оценка диффе-нциальной теплоты адсорбции по формуле с изостерическим темпе-атурным коэффициентом [1] из изотерм рис. 6 в интервале значений x_3 2 до 3 мМ/г приводит к величине $\frac{\partial Q}{\partial x_3} = 1{,}2 \pm 0{,}5$ ккал/м, в то время ак средняя величина $\frac{\partial Q}{\partial x_3} = \frac{\partial Q}{\partial c_3} \Big/ \frac{\partial x_3}{\partial c_3}$, вычисленная из теплот смачи-ания, в этом интервале значений x_3 составляет $1{,}2_5$ ккал/м. Из рис. 7 идно, что при переходе от восходящих ветвей изотермы к нисходящим зостерический температурный коэффициент $\left(\frac{\partial c_3}{\partial T}\right)_{x_3}$ меняет знак, ста-овится отрицательным; вблизи же максимума эта производная терпит зрыв. Все это качественно вполне соответствует изменению $\frac{\partial Q}{\partial x_3}$ ростом x_3, приведенному на рис. 10.

Полученные таким образом величины дифференциальных теплот дсорбции пропилового спирта из водных растворов углем $\frac{\partial Q}{\partial x_3}$ распа-аются на две области: положительных и отрицательных значений. то связано, повидимому, с тем, что x_3 выражает только избыточную асть полного количества адсорбируемого вещества a_3, входящего адсорбционный объем v_a, над тем его количеством $v_a c_3$, которое аходилось бы в этом объеме без адсорбции [26,23]. В выделении же ила участвует весь пропиловый спирт, попавший в адсорбционное ространство угля. Поэтому большой интерес представляют величины $\frac{\partial Q}{\partial c_3}$. До оценки этих величин надо найти $\frac{\partial a_3}{\partial c_3}$, т. е. построить изо-ерму полного содержания пропилового спирта a_3 в адсорбционном ространстве угля v_a. Так как [26,23]

$$a_3 = x_3 + v_a c_3, \qquad (2)$$

изотерма $x_3(c_3)$ получена экспериментально (кривая *1* рис. 5), то опрос сводится к оценке величины v_a. В области малых c_3 член $v_a c_3$ вообще мал, и $a_3 \simeq x_3$, в области же высоких c_3 величина $v_a c_3$ ановится соизмеримой с x_3. Величина $v_a c_3$ может быть оценена из инейно-падающей ветви изотермы $x_3(c_3)$ по уравнению, предложенному . Д. Щербаковой и одним из авторов [26]:

$$v_a = -\frac{\partial x_3}{\partial c_3}, \tag{3}$$

предполагая, что значение a_3 в этой области концентраций постоянно *. Это дает, как мы видели, $v_a = 0{,}53_5$ см³/г, что совпадает с объемом жидкого метилового спирта, адсорбированного из паров у начала гистерезиса [27,23]. На этом же угле О. М. Джигит были сняты изотермы адсорбции паров метилового и бутилового спиртов вплоть до $p/p_s = 1$. При насыщении сорбировалось 14,1 мМ/г метилового и 6,1 мМ/г бутилового спирта, что при пересчете на объемы жидкостей дает $0{,}56_4$ см³/г и $0{,}55_8$ см³/г (в среднем 0,56 см³/г). Эту величину можно рассматривать как верхний предел величины v_a. Поэтому мы вычислили величину v_a по уравнению (2), подставляя в него $v_a = 0{,}53_5$ и $v_a = 0{,}56$ см³/г. В первом случае изотерма $a_3(c_3)$ дает постоянство a_3 в области линейного падения x_3 с ростом c_3, во втором — слабый линейный подъем a_3 в этой области. Соответствующие кривые нанесены на рис. 5 (кривые *2* и *3*) рядом с исходной изотермой $x_3(c_3)$ (кривая *1*).

В области высоких концентраций ход кривых $x_3(c_3)$ и $a_3(c_3)$ становится совершенно неопределенным. Мы сделали лишь грубую оценку, проведя эти кривые до концентрации чистого пропилового спирта, как указано пунктиром, до $x_3 = 0$ и $a_3 = \frac{v_a}{v_{3m}}$, где v_{3m} — миллимолярный объем чистого пропилового спирта.

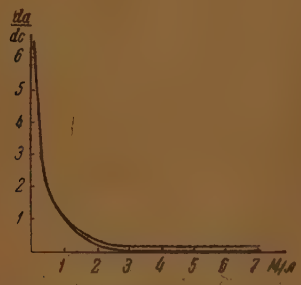


Рис. 11. Зависимость наклона изотерм $a_3(c_3)$ (рис. 5, кривые *2* и *3*) от концентрации

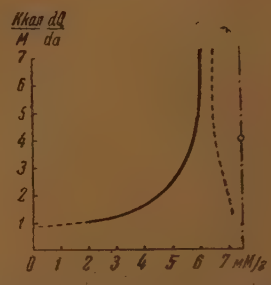


Рис. 12. Зависимость дифференциальной молярной теплоты адсорбции пропилового спирта $\frac{\partial Q}{\partial a_3}$ из водных растворов углем от величины полного содержания пропилового спирта в адсорбционном объеме a_3

Вычисленные таким образом кривые $a_3(c_3)$ позволяют оценить ход производных $\frac{\partial a_3}{\partial c_3}$ (рис. 11), и с помощью экспериментально найденной зависимости $\frac{\partial Q}{\partial c_3}$ от c_3 оценить величины $\frac{\partial Q}{\partial a_3}$ и их зависимость от a_3. На рис. 12 приведены результаты такой оценки. Дифференциальная теплота адсорбции пропилового спирта из водных растворов углем вначале мало зависит от количества спирта, попадающего в микропоры угля

* Это выражение получается и из уравнения изотермы адсорбции В. К. Семенченко [25] при $c_3 = \frac{1}{V_{3m}}$, где V_{3m} — молярный объем адсорбируемого вещества.

и составляет около 1200 кал/м. После того как объем микропор наполовину заполнен, дифференциальная теплота начинает быстро возрастать и достигает весьма высоких величин к моменту перехода изотермы $x_3(c_3)$ в линейно падающую ветвь. Здесь дифференциальная теплота проходит через максимум (если $v_a = 0{,}56$ см³/г и a_3 непрерывно растет) или терпит разрыв (если $v_a = 0{,}53_5$ см³/г и a_3 постоянно), а затем снова быстро падает, так как кривая a_3 начинает расти с c_3 быстрее кривой Q.

Изложенные в этом разделе результаты нельзя еще считать твердо установленными, но общий ход изменения $\frac{\partial Q}{\partial a_3}$ с ростом a_3 хотя бы качественно оценен, вероятно, правильно *.

Возможно, что полученному ходу дифференциальной теплоты адсорбции $\frac{\partial Q}{\partial a_3}$ с ростом a_3 соответствует следующая молекулярная картина. В области малых концентраций, а следовательно, и малых значений a_3, молекулы спирта, адсорбируясь на поверхности микропор угля, окружены молекулами воды и взаимодействуют друг с другом еще очень слабо, а на вытеснение молекул воды еще затрачивается большая энергия. Полученная нами величина $\frac{\partial Q}{\partial a_3}$ для этой области, составляющая около 1000 кал/м, соответствует этой „чистой" теплоте адсорбции пропилового спирта углем из водных растворов. Появление в микропорах большого количества молекул пропилового спирта вызывает резкое увеличение сил взаимодействия их не только с угольной поверхностью, но и друг с другом, и ослабление связей между вытесняемыми спиртом молекулами воды, так как молекулы воды окружены в основном уже не соседними молекулами воды, но молекулами спирта с гораздо меньшим обобщенным моментом. «Последние» молекулы пропилового спирта, попадающие в тонкие микропоры угля, входят в них наиболее плотно. Они со всех сторон окружены либо углем, либо ранее адсорбированными соседними молекулами пропилового спирта. Усиление дисперсионных взаимодействий и ослабление связи вытесняемых спиртом «последних» молекул воды приводит в этом случае к резкому увеличению дифференциальной молярной теплоты адсорбции. Дальнейшая адсорбция происходит в основном в более крупных порах, и теплота адсорбции поэтому снова падает. Этого падения $\frac{\partial Q}{\partial a_3}$ при приближении к концентрации чистого пропилового спирта, по всей вероятности, не должно происходить в случае углей, не содержащих крупных пор.

Отличие найденной зависимости дифференциальной теплоты адсорбции из растворов от степени заполнения пор от соответствующей зависимости для случая паров $\left(\text{падения } \frac{\partial Q}{\partial a} \text{ с ростом } a\right)$ объясняется необходимостью вытеснения молекул растворителя. Выталкивание молекул воды из микропор угля по мере их плотного заполнения молекулами пропилового спирта происходит, повидимому, с уменьшающейся затратой энергии.

Площадь под кривой $\frac{\partial Q}{\partial a_3}(a_3)$, разделенная на предельную величину $a_{3\infty}$, т. е. $\frac{1}{a_{3\infty}} \int\limits_0^{a_{3\infty}} \frac{\partial Q}{\partial a_3} \cdot da_3$, соответствует средней интегральной молярной теплоте адсорбции пропилового спирта. Она составляет около 2,5 ккал/м. Средняя молярная теплота смачивания угля

* Для более точной оценки необходимо гораздо более точно изучить зависимости $Q(c_3)$ и $x(c_3)$ на всем интервале концентраций.

чистым пропиловым спиртом, равная экспериментальной теплоте смачивания им, разделенной на предельное значение a_3, составляет около 4,0 ккал/м и нанесена на рис. 12 кружочком. Этой величине соответствует [1] также выражение

$$\frac{1}{a_{3\infty}}\left(Q_2^l + \int_0^{a_{3\infty}} \frac{\partial Q}{\partial a_3}\cdot da_3\right) \simeq 3{,}9 \text{ ккал/м.}$$

Представляет большой интерес исследование теплот смачивания растворами и дифференциальных теплот адсорбции из растворов в случае объемно расслаивающихся систем, когда для крупнопористых адсорбентов изотермы адсорбции из растворов имеют S-образную форму [29,30,31]; это исследование составляет предмет следующей нашей работы.

Авторы выражают глубокую благодарность профессору Б. В. Ильину за его интерес к этой работе и ее поддержку, О. М. Джигит и Т. Н. Мороховец за измерение изотерм адсорбции из растворов и Д. М. Алексееву и М. В. Хворостухиной за помощь при калориметрических измерениях.

Выводы

1. В электрическом калориметре измерены теплоты смачивания косточкового угля растворами вода + пропиловый спирт на всем интервале концентраций при 20 и 50°С.

2. Теплота смачивания угля растворами вода + пропиловый спирт практически не зависит от температуры в этом интервале.

3. Из сопоставления изотермы теплоты смачивания с изотермой адсорбции вычислена зависимость дифференциальной теплоты адсорбции от степени заполнения адсорбционного пространства в порах угля.

Московский гос. университет
им. М. В. Ломоносова
Научно-иссл. институт физики
Лаборатория поверхностных явлений
Москва

Поступила
28.XII.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Киселев, Журн. физ. хим., **20**, 239, 1946; Успехи хим., **15**, 456, 1946.
2. H. R. Kruyt, J. van-der-Speek, Kolloid. Z., **24**, 152, 1919.
3. H. Grimm, W. Raudenbusch, H. Wolf, Z. angew. Chem., **41**, 98, 1928.
4. Б. В. Ильин, Б. Розанов, Z. Physik, **55**, 285, 1929.
5. F. E. Bartell, Young-Fu, J. Phys. Chem., **33**, 1758, 1929.
6. П. А. Ребиндер, Л. М. Краюшкина, Журн. прикл. физ., **6**, 123, 1929.
7. М. Е. Липец, М. М. Римская, Журн физ. хим., **1**, 703, 1930.
8. W. D. Harkins, R. Dahlstrom, Ind. Eng. Chem., **22**, 897, 1930.
9. F. E. Bartell, E. G. Almy, J. Phys. Chem., **36**, 985, 1932.
10. R. W. Stenzel, J. Amer. Chem. Soc., **54**, 870, 1932.
11. Б. В. Ильин, В. А. Ошман, Н. Л. Ребенко, Н. К. Архангельская, Изв. Ин-та физ.-хим. анализа, **6**, 91, 1933.
12. Б. В. Ильин, В. К. Семенченко, В. Н. Иванов, ЖЭТФ, **3**, 371, 1933.
13. А. В. Киселев, А. Д. Рунов, Н. С. Герцева, Ученые записки Моск. гос. универс., вып. **86** (2), 147, 1946.
14. Б. В. Ильин, А. В. Киселев, Журн. физ. хим., **13**, 660, 1930.
15. А. В. Киселев, Успехи хим., **9**, 1, 1940.
16. J. N. Pearce, G. H. Reed, J. Phys. Chem., **35**, 913, 1931.
17. J. N. Pearce, G. H. Reed, J. Phys. Chem., **39**, 293, 1935.
18. W. A. Felsing, C. T. Ashby, J. Amer. Chem. Soc., **56**, 2226, 1934.
19. A. Magnus, H. Giebenhain, Z. phys. Chem., **A 143**, 265, 1929.
20. W. D. Harkins, Y. C. Cheng, J. Amer. Chem. Soc., **43**, 35, 1929.
21. П. А. Ребиндер, Physik. Z., **27**, 826, 1926.
22. W. Heyne, M. Polanyi, Z. phys, Chem., **132**, 384, 1928.

23. О. М. Джигит, А. В. Киселев, М. Г. Терехова, К. Д. Щербакова, Журн. физ. хим., **22**, 107, 1948.
24. А. В. Киселев, В. Ф. Киселев, Н. Н. Микёс, Г. Г. Муттик, А. Д. Рунов, К. Д. Щербакова, Журн. физ. хим., **23**, 577, 1949.
25. В. К. Семенченко, Коллоидный журн., **9**, 125, 1947.
26. А. В. Киселев, К. Д. Щербакова, Acta physicochim. URSS, **21**, 539, 1946; Сборник работ по физ. хим., изд. АН СССР, 225, 1948.
27. А. В. Киселев, В. П. Древинг, А. Д. Рунов, ДАН, **46**, 310, 1945.
28. А. В. Киселев, В. П. Древинг, В. А. Некрасова, А. Д. Рунов, К. Д. Щербакова, Учен. записки Моск. гос. универс., вып. **95**, отд. физ., 132, 1946.
29. О. М. Джигит, А. В. Киселев, К. Г. Красильников, ДАН, **58**, 413, 1947.
30. А. В. Киселев, ДАН, **61**, 657, 1948.
31. К. Г. Красильников, А. В. Киселев, ДАН, **63**, 693, 1948.

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ВОДЫ АКТИВНОЙ ОКИСЬЮ АЛЮМИНИЯ

А. В. Киселев и И. В. Смирнова

В данной работе рассматриваются случаи изменения структуры адсорбента в процессе сорбции паров, когда скелет адсорбента оказывается «нежестким» [1]. Наряду с поверхностным поглощением и капиллярной конденсацией здесь, повидимому, имеет место проникновение сорбируемого вещества внутрь твердого скелета. Это явление наблюдалось ранее при сорбции паров воды монтмориллонитовыми глинами [2, 3, 4], яичным альбумином [5] и примыкает к явлениям набухания. Структура адсорбента может оказаться «нежесткой» по отношению к сорбции определенных веществ, тогда как по отношению к другим веществам адсорбент может вести себя совершенно нормально, т. е. адсорбционный процесс для них не осложняется далеко идущим объемным поглощением. Исследование сорбции водяных паров алюмосиликатными катализаторами показало [6], что десорбционная ветвь изотермы не совпадает с адсорбционной на всем интервале давлений паров; вода прочно удерживается этими сорбентами при откачке при низкой температуре. В случае же паров метилового спирта изотерма имеет нормальный для пористого сорбента вид.

В нашей лаборатории была исследована сорбция паров органических веществ и воды на ряде сорбентов с устойчивой по отношению ко всем примененным парам жесткой структурой [7, 8, 9, 10]. В этой работе мы исследовали сорбцию паров спиртов и воды на алюмокремнегелях и активной окиси алюминия. Эти сорбенты медленно поглощают водяные пары в количестве, значительно превосходящем количество адсорбируемого спирта.

Образцы алюмокремнегелей, получаемые при совместном осаждении силика- и алюмогелей, были предварительно прокалены при 550° С. Один из этих образцов обладал однородно пористой структурой, другой — структурой смешанного типа [1]. Образцы чистой окиси алюминия были приготовлены гидролизом хлористого алюминия [11, 12]. Исходный препарат хлористого алюминия для очистки от содержащихся в нем соединений железа возгонялся с плавленым алюминием. Чистый хлористый алюминий гидролизовался водяным паром при температуре 150—180° С. Полученная окись алюминия замешивалась в кашицу с водой и из нее делались кусочки, которые высушивались при 100—120° С, после чего препарат был разделен на два образца. Один из этих образцов был прокален в течение четырех часов при 550° С (в дальнейшем он будет называться прокаленным образцом окиси алюминия). Другой образец окиси алюминия после подобного же прокаливания был доведен до постоянной каталитической активности по реакции дегидратации этилового спирта. В дальнейшем он будет называться стабильным образцом окиси алюминия. Первый из этих образцов оказался более тонкопористым.

Изотермы сорбции паров воды, метилового спирта и гептана на чистом силикагеле и на силикагеле с нанесенной окисью алюминия являются обычными для адсорбентов второго структурного типа [1] и очень похожи для обоих образцов. Исходный силикагель не изменял своей структуры при адсорбции водяного пара. Было показано, что в случае нанесения на скелет силикагеля окиси алюминия в количестве до 5,3% поверхность адсорбента и структура пор практически не изменяются. Не изменяется

также характер поглощения водяных паров и жесткая структура скелета силикагеля-носителя [8].

На рис. 1, 2, 3 представлены изотермы сорбции паров метилового спирта и воды, снятые на образцах алюмокремнегелей в описанной ранее [7] установке с весами Мак-Бэна—Бакра. В случае адсорбции паров метилового спирта изотермы имеют нормальный вид, соответствующий структурным типам [1] исследованных адсорбентов. Практическое совпадение величины удельной поверхности для первого образца, вычисленной нами из изотермы адсорбции паров метилового спирта и из изотермы адсорбции паров азота при —195,7° С (снятых О. М. Джигит, В. П. Древингом и О. А. Лихачевой в лаборатории Б. В. Ильина*), указывает на нормальный характер адсорбции паров спирта этими адсорбентами.

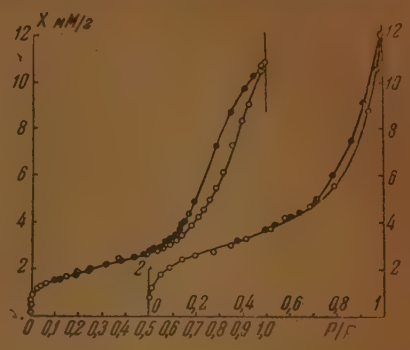


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров метилового спирта на первом (слева) при 20° и втором (справа) при 25° образцах алюмокремнегеля. Черные кружки — десорбция

В случае же водяных паров процесс сорбции оказался осложненным медленной гидратацией геля. Изображенные на рис. 2 и 3 кривые были получены в результате следующего способа работы. Адсорбционная кривая *1* была получена после откачивания образцов при 400° С, при-

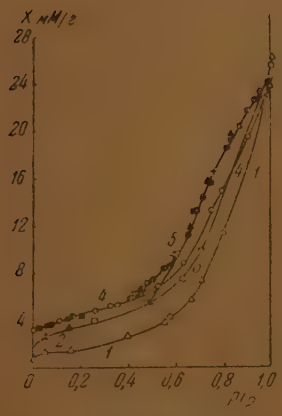


Рис. 2. Изотермы сорбции паров воды на алюмокремнегеле (первый образец) при 17°. Черные кружки, квадратики и треугольники — десорбция, крестики — проверочные точки

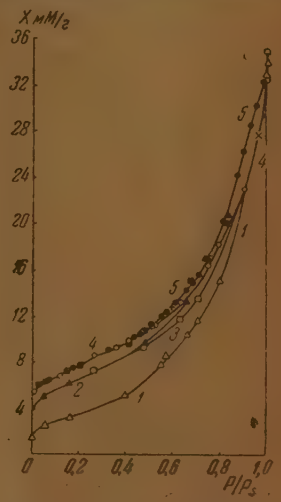


Рис. 3. Изотермы сорбции паров воды на алюмокремнегеле (второй образец) при 17°. Черные кружки, квадратики и треугольники — десорбция, крестики — проверочные точки

чем повышение температуры производилось крайне осторожно, чтобы очистить поверхность адсорбента, не уменьшая ее величины возможным отрав-

* Авторы выражают этим лицам глубокую благодарность.

лением водой при высоких температурах. Процесс откачки продолжался 50 час. Последующий процесс сорбции паров воды оказался весьма медленным, и для установления приблизительного равновесия требовалось от трех до пяти часов. Снятая затем десорбционная кривая *2* не совпала с адсорбционной на всем интервале относительных давлений*. После этого была произведена откачка при 17° С в течение 14 час. При этом прежнего положения нулей сорбционных весов достигнуто не было, так как образцы отдавали воду чрезвычайно медленно. Снова была произведена адсорбция (кривая *3*) и последующая десорбция, точки которой, изображенные заштрихованными квадратиками, лежат на кривой *5*, но совпадения опять не было достигнуто, только обе кривые поднялись. После следующей пятичасовой откачки при 17°С удалось получить совпадающий при низких относительных давлениях сорбционно-десорбционный цикл с воспроизводимым гистерезисом в области высоких относительных давлений — кривые *4* и *5*. Повторные откачивания с последующей адсорбцией и десорбцией не изменили положения кривых *4* и *5*.

Было интересно проверить, не является ли обратимая изотерма следствием промывания пор адсорбента парами воды. Для этого образцы были откачаны до прежнего (после откачки с нагреванием) положения нулей весов, что было достигнуто при медленном нагревании их до 235° С при откачивании, которое длилось 31 час. Сделанные после охлаждения впуски паров воды дали точки, расположенные между кривыми *1* и *2*. Из наблюдения их в течение продолжительного времени было установлено, что процесс поглощения воды продолжается снова сутками и не приводит к равновесной кривой. После насыщения и десорбции образцы были откачаны при 17° С и после нового сорбционного цикла, проведенного для того, чтобы насытить их, опять откачаны при той же температуре. Сделанные на этот раз впуски пара дали точки, которые, наконец, легли соответственно на адсорбционные, а выпуски пара — на десорбционные кривые *4* и *5*. Отсюда ясно, что плохая воспроизводимость сорбционных кривых на этих адсорбентах связана с особым характером поглощения ими водяных паров, а не с удалением посторонних веществ.

Еще более резко выражена эта картина медленного поглощения водяных паров на окиси алюминия, полученной гидролизом хлористого алюминия.

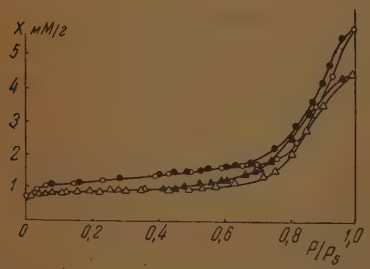


Рис. 4. Изотермы адсорбции паров спиртов на стабильном образце окиси алюминия: метилового — кружочки и этилового — треугольники. Черные точки — десорбция

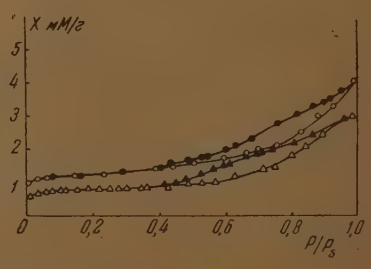


Рис. 5. Изотермы адсорбции паров спиртов на прокаленном образце окиси алюминия: метилового — кружочки и этилового — треугольники. Черные точки — десорбция

В случае сорбции паров метилового и этилового спиртов на стабильном и прокаленном образцах окиси алюминия (рис. 4 и 5) были получены нор-

* Кривые типа *1* и *2* наблюдались ранее С. К. Макаровым и М. А. Каляко [6] и в нашей лаборатории В. П. Древингом (в 1946 г.)

мальные изотермы, как и при сорбции метилового спирта алюмокремнегелями. Сорбционные изотермы в этом случае обратимы в области малых относительных давлений, и хотя равновесие устанавливается крайне медленно, воспроизведение их не представляет особых трудностей. Это указывает на «жесткость» структур примененных образцов окиси алюминия по отношению к парам исследованных спиртов.

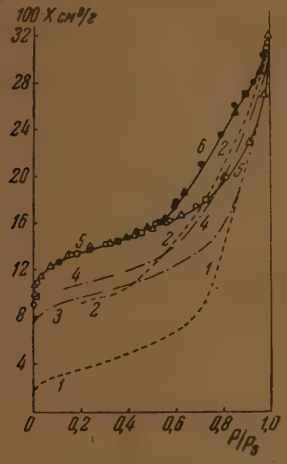


Рис. 6. Изотермы сорбции паров воды (см³ жидкости на г) при 17° стабильным образцом окиси алюминия.

Кривая *1* — сорбция после первой откачки; кривая *2* — десорбция после первой откачки; кривая *3* — сорбция после четвертой откачки; кривая *4* — десорбция после четвертой откачки; кривые *5* и *6* — сорбция и десорбция после двенадцатой откачки (кружочки), пятнадцатой откачки (треугольники) и шестнадцатой откачки (квадратики). Черные точки — десорбция

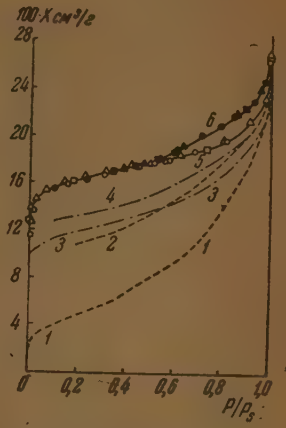


Рис. 7. Изотермы сорбции паров воды (см³ жидкости на г) при 17° прокаленным образцом окиси алюминия.

Кривая *1* — сорбция после первой откачки; кривая *2* — десорбция после первой откачки; кривая *3* — сорбция после четвертой откачки; кривая *4* — десорбция после четвертой откачки; кривые *5* и *6* — сорбция и десорбция после двенадцатой откачки (кружочки), пятнадцатой откачки (треугольники) и шестнадцатой откачки (квадратики). Черные точки — десорбция

Совсем иначе ведут себя пары воды. На рис. 6 и 7 представлены серии сорбционно-десорбционных циклов водяных паров для стабильного и прокаленного образцов окиси алюминия. Перед снятием изотерм сорбции водяных паров образцы были откачаны в условиях, аналогичных первой откачке алюмокремнегелей. Адсорбция и десорбция дали кривые *1* и *2*, изображенные пунктиром. Но ни это, ни десяток последующих измерений сорбционных кривых не дали обратимых начальных участков изотерм. Начиная с третьей, все следующие откачки велись при 17° С, но только на двенадцатой из них удалось в первый раз получить полностью воспроизводимую сорбционно-десорбционную изотерму с обратимой начальной частью. Но и здесь обратимость дали не кривые, снятые тотчас после двенадцатой откачки, а те, которые были получены без откачивания после снятия двенадцатой по счету десорбционной кривой (на рис. 6 и 7 кривые *5* и *6*). Перед новой адсорбцией давление водяных паров составляло 0,05 мм. При последующих откачиваниях адсорбционные и десорбционные точки ложились на контур сорбционно-десорбционного цикла 5—6.

В табл. 1 представлена зависимость сорбированного количества воды, остающейся в адсорбенте, несмотря на уменьшение давления до 10^{-5} мм ртутного столба, от времени его пребывания в атмосфере водяных паров в предшествующих сорбционно-десорбционных циклах, т. е. кинетика

Таблица 1

Сорбция паров воды при нулевом давлении образцами активной окиси алюминия в различные сроки

Порядок откачки	Температура откачки (°С)	Время откачки (час.)	Образец		Время выдержки образцов под парами H_2O (сутки)
			прокаленный	стабильный	
			сорбция в мМ/г	сорбция в мМ/г	
1	До 400	14	0	0	0
2	» 280	9	1,14	0,988	7
3	17	5	4,5	3,5	11
4	17	2,5	4,82	3,86	14
5	17	3	5,35	4,16	17
6	17	0,17	6,33	4,96	19
7	17	0,17	6,28	4,96	21
8	17	1,17	6,5	5,12	27
9	17	0,08	—	—	28
10	17	0,08	—	—	29
11	17	0,5	6,95	5,4	32
12	17	3,3	6,42	5,02	34
13	17	4	6,75	5,25	39
14	17	2	7,25	5,5	40
15	17	3,5	7,07	5,47	45
16	17	4,7	7,09	5,43	48
17	17	4	7,1	5,5	52

увеличения удерживаемого адсорбентом в вакууме при 17° С количества воды. При этом достигается некоторый предел насыщения адсорбента парами воды, составляющий при 17° С для стабильного образца 5,5 мМ/г, а для прокаленного образца 7 мМ/г. Опыты после пятнадцатой и шестнадцатой откачки дали те же обратимые сорбционные кривые. Последние опыты, проведенные после 52 суток выдерживания, дали после откачки также вышеприведенное постоянное количество воды, удерживаемой этими образцами в вакууме при 17° С.

На рис. 6 и 7 приведены еще адсорбционная и десорбционная ветви после четвертой откачки — кривые *3* и *4*. Из сопоставления всех кривых на этих рисунках ясно видна тенденция к воспроизведению обратимого цикла. Расстояния по ординате между адсорбционной и десорбционной ветвями в интервале относительных давлений до 0,5 постепенно сокращаются и, наконец, эти ветви совпадают.

На рис. 8 и 9 сопоставлены предельные изотермы сорбции воды и метилового и этилового спиртов на обоих изученных образцах окиси алюми-

Таблица 2

Величины удельной поверхности адсорбционных пленок, образующихся у начала гистерезиса, вычисленные по предельным изотермам сорбции паров окисью алюминия ($м^2/г$)

Сорбируемый пар	Образец окиси алюминия	
	стабильный	прокаленный
Этиловый спирт . . .	75	65
Метиловый спирт . . .	70	75
Вода	60	25

ния, причем для удобства сравнения сорбированные количества выражены в см³ жидкости на 1 г. Из рисунков следует, что вода проникает в эти сорбенты в объемах, в несколько раз превосходящих объемы сорбированных спиртов.

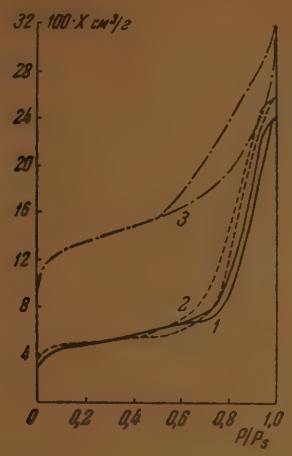


Рис. 8. Изотермы сорбции (см³ жидкости на г) на стабильном образце окиси алюминия при 17°: паров метилового спирта (кривая *1*), этилового спирта (кривая *2*) и воды (кривая *3*)

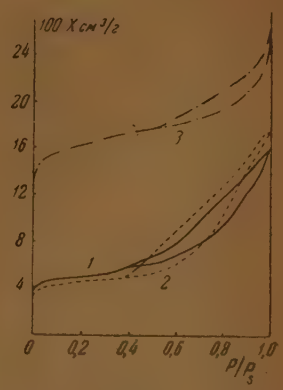


Рис. 9. Изотермы сорбции (см³ жидкости на г) на прокаленном образце окиси алюминия при 17°: паров метилового спирта (кривая *1*), этилового спирта (кривая *2*) и воды (кривая *3*)

В табл. 2 приведены результаты определения удельных поверхностей адсорбционных пленок, образующихся в крупных порах сорбентов к началу капиллярной конденсации [13]. Из таблицы видно, что у более крупнопористого стабильного образца поверхность пленки воды близка к соответствующей поверхности для спиртов. Это указывает на то, что при сорбции воды скелетом этого сорбента грубая его пористость в основном сохраняется. У более тонкопористого прокаленного образца поверхность пленки для воды меньше, чем для спиртов*.

Таким образом, приведенные результаты показывают, что сорбция водяных паров изученными образцами активной окиси алюминия и (в меньшей степени) образцами совместно осажденных алюмокремнегелей сопровождается медленно идущей гидратацией скелета этих адсорбентов. По отношению к водяным парам структура этих сорбентов является «нежесткой», в то время как поглощение паров спиртов этими образцами происходит в соответствии с обычными представлениями об адсорбции и капиллярной конденсации.

Авторы выражают благодарность профессору А. В. Фросту, С. К. Макарову и М. А. Калико за интерес к этой работе, ее обсуждение и поддержку и Н. Н. Микос за помощь при измерениях.

---

* Определение величины удельной поверхности методом Брунауэра, Эммета и Теллера в нашем случае не представляется возможным, так как этот метод, давая по изотермам сорбции спиртов среднюю величину 130 м²/г, для воды дает фантастическую величину в 700 м²/г. Это лишний раз подтверждает, что нельзя применять метод Брунауэра, Эммета и Теллера к любым изотермам, не оценивая должным образом его допустимость.

Выводы

1. Исследованы сорбционно-десорбционные изотермы паров воды и спиртов на образцах алюмокремнегелей и на образцах активной окиси алюминия, полученной гидролизом хлористого алюминия.

2. Поглощение паров спиртов этими адсорбентами ограничивается нормальной адсорбцией и капиллярной конденсацией.

3. Сорбция водяных паров изученными образцами алюмокремнегелей и активной окиси алюминия сопровождается, повидимому, весьма медленным процессом проникновения молекул воды внутрь скелета этих сорбентов.

Московский гос. университет
им. М. В. Ломоносова
Лаборатория физической химии
и лаборатория адсорбции

Поступила
28.XII.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Киселев, Журн. физ. хим., **23**, 452 1949.
2. H. Hoffmann, K. Endell, D. Wilm, Z. angew. Chem., **17**, 539, 1934.
3. B. T. Shaw, J. Phys. Chem., **46**, 1032, 1942.
4. S. B. Hendricks, R. A. Nelson, L. T. Alexander, J. Amer. Chem. Soc., **62**, 1463, 1940.
5. T. M. Shaw, J. Chem. Phys., **12**, 391, 1944.
6. С. К. Макаров, М. А. Калико, Нефтяное хозяйство, **25**, вып. 2, 42, 1947.
7. А. В. Киселев, Н. Н. Микос, М. А. Романчук, К. Д. Щербакова, Журн. физ. хим., **21**, 1223, 1947.
8. М. А. Романчук, В. И. Савушкина, А. В. Фрост, Вестник Москов. гос. универс., № 12, 120, 1947.
9. Г. К. Боресков, М. С. Борисова, В. А. Дзисько, В. П. Древинг, А. В. Киселев, О. А. Лихачева, Журн. физ. хим., **22**, 603, 1948.
10. Г. К. Боресков, М. С. Борисова, В. А. Дзисько, А. В. Киселев, О. А. Лихачева, Т. Н. Мороховец, ДАН, **62**, 649, 1948.
11. Т. В. Антипина, И. В. Смирнова, А. В. Фрост, Вестник Москов. гос. универс., № 2, 56, 1948.
12. Т. В. Антипина, А. В. Фрост, ДАН СССР, **53**, 47, 1946.
13. А. В. Киселев, Н. Н. Микос, Журн. физ. хим., **22**, 1043, 1948.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ И ПРОЯВЛЕНИЯ СКРЫТОГО ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

П. Д. Данков

1. В 1938—1939 гг. нами [1] был рассмотрен кристаллохимический механизм образования и проявления скрытого фотографического изображения; в то же время мы рассмотрели более общую проблему образования металлических частиц при восстановлении металла из растворов солей [2] и указали на ряд закономерностей, регулирующих течение этих процессов. Позднее нам стало известно, что аналогичные заключения о возникновении и проявлении скрытого фотографического изображения были даны в теории Мотта и Гёрни [3], которые, однако, не учитывали кристаллохимической стороны вопроса и некоторых особенностей электрохимических явлений, протекающих в кристалле. В свою очередь, в наших работах оказались недостаточно учтенными условия движения электронов и ионов внутри гетерополярного кристалла.

В последнее время появилось сообщение Г. П. Фаермана [4] об электрокристаллизационном механизме проявления скрытого фотографического изображения, основные элементы которого были описаны нами в опубликованных в 1939 г. работах [1, 2]. В отличие от наших представлений Г. П. Фаерман настаивает на преимущественном значении явления осаждения на поверхности «скрытого изображения» ионов металла из раствора, тогда как более убедительным оказывается представление о переходе металлических ионов непосредственно из решетки бромида серебра в решетку металла. Поскольку ни одно из опубликованных теоретических рассмотрений не может считаться достаточно полным и не имеющим заметных недостатков, мы считаем своевременным опубликование более исчерпывающего изложения вопроса на основе кристаллохимических положений, развиваемых нами применительно к общим вопросам фазовых превращений.

2. Установление механизма образования скрытого фотографического изображения и выяснения его природы — задачи, тесно связанные между собой. Решение каждой из них является почти решением другой. В определенной связи с ними находится также проблема более глубокого разложения галогенида серебра при длительном воздействии на него света. В последнем явлении уже давно обратило на себя внимание то обстоятельство, что число зародышевых ядер серебра, возникших в начале освещения, не увеличивается (или незначительно увеличивается), тогда как размеры этих ядер растут [3]. Несмотря на то, что какое-либо из зерен бромида равномерно освещается, т. е. на любую часть поверхности этого зерна приходится одинаковая плотность излучения, тем не менее тщательные опыты [5] обнаруживают квантовый выход процесса разложения соли равным единице. На каждый квант абсорбированного света приходится один атом образовавшегося серебра. Этот результат требует пояснения, так как образующийся в любом участке кристаллика AgBr под воздействием света атом серебра должен оказаться включенным в одно из зародышевых ядер, т. е. необходимо объяснить, какими путями восстановленные атомы могут быть доставлены к ядру. Гёрни и Мотт считают, что в основе явления лежит способность освобождаемого при фотохимической реакции ($Br^- + h\nu = Br + \ominus$) электрона переходить в полосу проводимости AgBr

и свободно перемещаться по всему кристаллу до встречи с ядром, которым электрон захватывается. Обусловленное этим обстоятельством заряжение ядра приводит, по мнению Гёрни и Мотта, к электролитическому потоку ионов металла по направлению к ядру, у поверхности которого они разряжаются, включаясь в металлическое тело.

Нам кажется более вероятным другой вариант перехода ионов металла в ядро. Странствующему электрону нет надобности предварительно быть захваченным ядром. Приближаясь к ядру, он нейтрализует кристаллохимически сопрягающийся с ядром ион металла, который и включится в ядро. Возникающий при этом недостаток в ионах металла возле границы бромид/ядро приведет к возникновению диффузионного потока ионов металла к ядру, но не «положительных дырок», совпадающих с положением ионов брома, лишенных электронов при фотохимических актах. Этих «положительных дырок», вероятно, будет достаточно возле указанной границы; наоборот, их недостаток обнаруживается на поверхности зерна, откуда будет десорбироваться атомарный или молекулярный бром. Поэтому в направлении к внешней поверхности зерна возникает диффузионный поток «положительных дырок». Таким образом, согласно нашим представлениям перемещение положительных ионов металла через решетку AgBr к ядру и вывод «положительных дырок» из решетки на поверхность зерна осуществляются не по схеме движения заряженных частиц в электрическом поле (заряженного электронами) ядра, а по схеме диффузии этих элементов решетки в «поле диффузии» с градиентом, определяемым количеством электронов фотохимического процесса. При этом, как и всегда при диффузии заряженных частиц, возникает некоторый градиент электрического поля, но он имеет второстепенное значение [6]. Опыты освещения кристалла бромида серебра при низких температурах, при которых ядро не растет [7], можно объяснить тем, что при понижении температуры происходит торможение процессов диффузии ионов металла, рекомбинации атомов брома и десорбции молекул Br_2, хотя явление перемещения электронов остается достаточно выраженным. При низких температурах поток возбужденных электронов может разрядить только ограниченное число ионов серебра возле ядра вследствие образования барьера из отрицательных ионов брома. Однако нагревание подобной системы позволит диффузии, рекомбинации и десорбции завершить увеличение размеров ядра, а повторное освещение кристалла при низких температурах даст новое увеличение числа атомов металла в ядре, и т. д.

В рассуждениях Гёрни и Мотта исходным элементом, из которого строится ядро скрытого фотографического изображения, являются примеси металла или его сульфида, заранее попадающие в тело кристалла и называемые «чувствительными пятнами». Именно этими элементами кристалла захватываются электроны, освобождаемые в результате фотохимического акта, вследствие их низких энергетических уровней полосы проводимости.

Признавая в общем значение указанного рода примесей, мы не можем согласиться с тем, что они играют основную роль при образовании скрытого изображения. Как и в любых других фазовых превращениях, образование зародышевого ядра определяется совокупностью кристаллохимических отношений, которые и не были учтены в теории Гёрни и Мотта. Как было уже мною отмечено в 1939 г., кристаллические решетки AgBr и металлического серебра характеризуются тем, что положение ионов серебра в плоскостях куба (001) этих решеток тождественно одинаково; простое удаление ионов брома из плоскости (001) решетки AgBr уже дает решетку, в которой ионы серебра расположены так, как они должны быть расположены в решетке металла (рис. 1); т. е. для того чтобы возник четырехатомный элемент решетки серебра, не требуется перемещение ионов металла. Дальнейшее удаление атомов брома из поверхностного слоя AgBr будет приводить к расширению плоской сетки металлического серебра.

Правда, в этой сетке недостает одного элемента (одного атома на четырех соседей), введение этого элемента (путем поверхностной диффузии) дает полное построение плоской сетки с индексами (001) кристалла металла.

Таким образом, плоская сетка металла на поверхности кристалла AgBr может возникнуть без каких-либо объемных затруднений: она генетически тесно связана со строением исходной соли и, так сказать, в зародыше присутствует в любом кристалле AgBr. Это обстоятельство позволяет отклонить принципиальную необходимость в так называемых «чувствительных местах» [8], под которыми подразумевалось малое скопление металлического серебра или его сульфида.

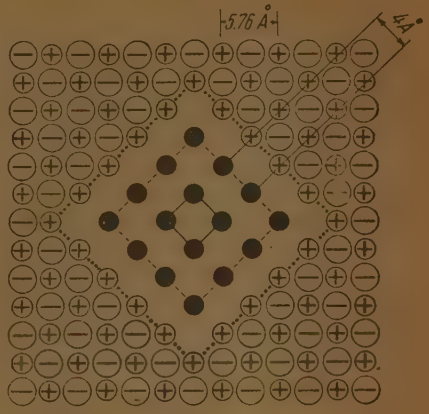


Рис. 1

Возникновение скрытого фотографического изображения в нашей кристаллохимической схеме может мыслиться как статистический процесс последовательного разрастания указанной поверхностной сетки двухмерного металла при фотохимическом процессе:

$$[Ag^+Br^-] + h\nu \rightleftarrows [Ag^+(Br^-)^+] + \ominus \rightleftarrows [Ag] + [(Br^-)^+] \rightleftarrows [Ag] + \frac{1}{2} Br_2 \uparrow,$$

где квадратными скобками обозначается наличие химических индивидуумов в твердой фазе. Символ $(Br^-)^+$ обозначает, что ион брома имеет недостаток в одном электроне и является центром «положительной дырки» теории Гёрни и Мотта. Записанная система химических равновесий ввиду участия в ней сильных энергетических факторов ($h\nu$) и разобщенности элементов реакций, связанной с различной подвижностью ее участников (например, ионы брома совсем неподвижны, ионы металла обладают небольшой подвижностью, тогда как электроны весьма подвижны), отражает значительно более сложные отношения, чем это бывает в случаях гомогенных равновесий.

Анализ химических равенств и физических условий протекания реакции приводит нас к заключению, что возникновение «металлообразной» системы атомов Ag, которая может играть роль зародышевого ядра скрытого изображения, является результатом статистического акта многократного попадания электронов, освобожденных при фотохимическом процессе, в какое-либо из многих возможных мест поверхностной решетки AgBr. Если случайно достаточное количество электронов последовательно попадает и соберется на достаточно крупном участке поверхности и атомы брома, объединенные в молекулы Br_2, перейдут в газовую фазу, то образуется поверхностная система атомов металла, которая может обладать некоторыми «металлическими» свойствами. Главнейшее (для рассматриваемого процесса) из таких свойств будет заключаться в пониженном уровне проводимости, куда электроны предпочтут уйти, оставляя более высокие уровни проводимости AgBr. Как это отчасти отмечалось Я. И. Френкелем и де-Буром и Крааком [9], переход к новому фазовому металлическому состоянию может сопровождаться появлением промежуточных форм. Постепенное увеличение числа атомов металла, объединяемых в систему, приводит к постепенному понижению уровней проводимости. Ядро скрытого изображения представляет собой ту, составленную из немногих ато-

мов металла промежуточную форму, уровень проводимости которой лежит несколько ниже уровня проводимости AgBr. С этого момента агрегат атомов становится способным к дальнейшему росту при продолжающемся фотохимическом процессе образования электронов и развивающимся вместе с ним уже описанным ростом ядра путем диффузии ионов металла и «положительных дырок» к нему.

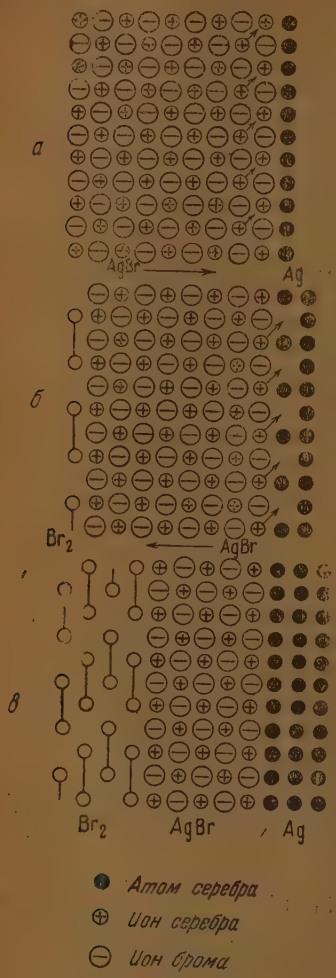


Рис. 2

При указанном фотохимическом разложении AgBr, кроме поверхностного разрастания, металлическое пятно может развиваться и в глубину. Ограничиваясь простейшей схемой процесса, возьмем разрез кристалла AgBr по плоскости (001) (рис. 2, *а*) с цепочкой атомов металла на краю. Следующий ряд атомов окружен с трех сторон отрицательными ионами (Br^-). Он получился после приближения фотоэлектронов к металлическому слою и разряжения ионов серебра. Новые ионы металла постепенно прибывают, помещаясь в междуузлиях. Когда их накопится достаточно много, накопившиеся механические напряжения вызывают подъем металлического слоя на высоту одного атомного слоя (рис. 2, *б*). По мере течения процесса тело металлического ядра постепенно выпирается за пределы зерна бромида серебра (рис. 2, *в*). Вместе с тем на поверхности кристалла, свободной от металлических пленок, происходит отвод положительных ионов внутрь кристалла и вывод «положительных дырок» наружу. После рекомбинации попарно атомов брома молекулы брома (Br_2) оставляют поверхность, переходя в газовую фазу.

Таков механизм фотохимического образования скрытого фотографического изображения и фотохимического его роста.

3. Сходно, но не тождественно развивается проявление скрытого изображения. Как было нами указано [1, 2], скрытое изображение при проявлении должно играть роль анода — восприемника электронов от восстановителя и катода — передатчика их ионам металла на границе металл/бромид согласно реакциям: [Ag], + восстановитель $\rightleftarrows$ [Ag] + ⊖ + окисленная форма восстановителя

и

$$[nAg] + [Ag^+] + \ominus \rightleftarrows [Ag(n+1)].$$

Для этих реакций сочетание атомов, играющее роль скрытого изображения, оказывается недостаточно крупным, о чем свидетельствует обнаруживаемый при проявлении индукционный период. В этот период заметного роста скрытого изображения не наблюдается. Хотя записанный выше электрохимический процесс протекает по преимуществу в местонахождении скрытого изображения, тем не менее, вследствие малости зародышевого ядра (а может быть, ввиду его плоской формы) и связанного с этим

недостаточного понижения уровня проводимости в металле, электронный обмен затруднен и электрохимическая реакция идет весьма медленно. Кроме того, энергетические барьеры для перехода электронов от восстановителя к металлическому ядру и от него к ионам серебра оказываются повышенными, ввиду чего окислительно-восстановительный потенциал системы достигает величин, на 0,1 V превышающих потенциал процесса проявления после индукционного периода. При достижении ядром необходимых размеров процесс проявления протекает с достаточной скоростью, приемлемой в практических случаях.

Явление роста кристалла серебра совершается по схеме, аналогичной схеме рис. 2. Здесь также ионы металла идут из глубины кристалла AgBr к границе бромид/металл. Потери в металлических ионах внутри кристалла AgBr восполняются их притоком с его поверхности, не занятой ядром скрытого изображения. Остающиеся на этих поверхностях ионы брома растворяются в проявителе, восполняя потерю раствором отрицательных зарядов, отданных восстановителем ядру-аноду. Тело металлического кристалла при этом постепенно выпирается из зерна бромида, поднимаясь над его поверхностью в виде конуса или нити, основанием которых служит граница бромид/металл.

Описанная схема роста кристалла серебра может получить определенное подтверждение в результатах опытов А. И. Рабиновича [10]. В этой работе были даны фотографии четырех последовательных стадий проявления одного зерна AgBr (рис. 3). На каждой из фотогра-

Рис. 3

фий видны фигуры двух зерен: маленького в верхнем левом углу и большого — приблизительно посредине. Приняв во внимание расстояние между этими зернами согласно первому снимку, можно обнаружить, что большое зерно после образования на нем темного конического нароста — кристалла серебра—согласно третьему снимку оказывается отодвинутым от малого зерна на 20—30 % своего поперечника. Такое значительное перемещение не может быть объяснено случайными причинами. С другой стороны, оно легко объясняется давлением, которое оказывают друг на друга кристаллы серебра и бромида при развитии проявления по описанной нами схеме. Кристалл серебра в рассматриваемом нами случае (рис. 3, *в*) связан с подкладкой приблизительно одинаковыми силами, как и зерно бромида. Поэтому при своем выходе из тела материнского зерна кристалл серебра не только смещается сам, но, испытывая сопротивление своему движению со стороны подкладки, отодвигает и зерно бромида в противоположную сторону.

Если бы явление проявления протекало таким образом, как это предполагает Г. П. Фаерман [4], т. е. при электрокристаллизации из весьма разбавленного раствора ионов серебра (отвечающего растворимости AgBr) на границе металл/раствор, то никаких механических явлений описанного типа не должно было бы иметь места. Последовательное отложение серебра на свободной поверхности зародыша не должно приводить к давлениям, способным вызвать вообще какие-либо смещения зерен. Как отмечает

А. И. Рабинович [10], в процессе проявления зёрна, как правило, испытывают перемещения; эти перемещения могут найти объяснение в схеме роста кристалла серебра со стороны границы металл/бромид. Кроме того, при современной интерпретации явлений электрокристаллизации [11] на границе металл/раствор правильный рост кристалла серебра на этой границе представляет маловероятное явление при весьма низкой концентрации ионов серебра. Устойчивый рост кристаллов серебра в условиях, сходных с условиями проявления, развивается обычно при концентрациях ионов серебра в 1—3 г-экв/л.

С другой стороны, скорость диффузии ионов серебра в решетке AgBr достаточно велика, чтобы обеспечить нормальный рост кристаллов серебра при проявлении. Это можно видеть хотя бы при рассмотрении скоростей диффузионного роста пленок галогенидов на серебре при воздействии на него газообразных или растворенных частиц галогенов [12].

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Лаборатория структуры
поверхностных слоев
Москва

Поступила
28.XII.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Д. Данков, ДАН СССР, **24**, 773, 1939; П. Д. Данков и А. В. Кочетков, ДАН СССР, **26**, 792, 1940.
2. П. Д. Данков, ДАН СССР, **24**, 887, 1939; Д. Л. Бердичевская и П. Д. Данков, **24**, 546, 1939.
3. R. Gurney u. N. Mott, Proc. Roy. Soc. (A) **164**, 151, 1938; N. Mott u. R. Gurney, Electronic processes in ionic crystals, Oxford, стр. 230 и др., 1940.
4. Г. П. Фаерман, Сообщение о научных работах членов ВХО им. Д. И. Менделеева, вып. 1, стр. 14, 1947.
5. J. Eggert u. W. Noddack, Z. Phys., **20**, 299, 1923; Handbuch d. wissenschaf. und angew. Photograph., **5**, 132, 1932.
6. C. Wagner, Z. phys. Chem., (B), **21**, 25, 1933.
7. J. Webb a. C. Evans, J. O. S. A., **28**, 249, 1938, Цит. по Мотту и Герни [3].
8. S. Sheppard, A. Trivelli a. R Loveland, J. Franklin Inst., **200**, 51, 1925.
9. Я. И. Френкель, Acta Physicochim. URSS, **3**, 633, 1935; De Boer et Kraak Rec. trav. Chim. des Pays-Bas, **55**, 941, 1936.
10. А. И. Рабинович, Trans. Farad. Soc., **34**, 920, 1938.
11. К. М. Горбунова и П. Д. Данков, ДАН СССР, **48**, 15, 1945.
12. U. Evans a. L. Bannister, Proc. Roy, Soc., (A), **125**, 370, 1929.

О КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОМ МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДНОЙ ПЛЕНКИ НА ЖЕЛЕЗЕ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

П. Д. Данков и Н. А. Шишаков

Благодаря прежним электронографическим исследованиям [1,2] можно в настоящее время считать выясненным, что причиной химической пассивности железа является наличие на его поверхности защитной оксидной пленки кристаллического характера.

В последнее время было показано [3], что в случае очень малых кристаллов железа (12—15 Å) кислород полностью превращает эти кристаллы в оксид с размерами кристаллов 18—20 Å. Дальнейшая наша задача в этой области состояла в исследовании отдельных стадий образования оксида; это могло бы пролить свет и на механизм окислительного процесса. Электронографические исследования попрежнему проводились преимущественно на пленках железа, получавшихся конденсацией его пара в вакууме в самом электронографе. Нововведениями в этих опытах были: дозировка кислорода и наблюдения за влиянием водяного пара и природы субстрата (подкладки). В результате разнообразных опытов нам удалось констатировать следующие факты.

Конденсированное железо дает, даже при очень осторожной конденсации, электронограммы со сравнительно широкими линиями. В некоторых случаях электронограммы обнаруживают вместо железа оксид магнетитового типа с 10—12 знакомыми линиями (рис. 1) даже до введения кислорода в прибор. Поскольку в большинстве случаев вакуум в электронографе, судя по показаниям манометра Мак-Леода, был вполне удовлетворительным (примерно $2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.), а продолжительность жизни осадка железа до наблюдения измерялась иногда долями минуты, причиной образования оксида приходится считать влияние газов, адсорбированных поверхностью субстрата.

Правильность этого предположения подтвердилась, во-первых, на случае железа, конденсированного на предварительно нагретую до 60—80° С целлулоидную пленку. В таких случаях получаются картины железа, состоящие из необычных для него тонких линий. Наоборот, железо, конденсированное на предварительно сильно охлажденную целлулоидную пленку (содержащую вследствие охлаждения некоторое количество конденсированной воды), дает картину от неизвестного гидроксида (рис. 2) вместо металлического железа.

Железо с тонкими линиями экспонировалось также с примесью парафина в качестве стандартного вещества, причем для первых его двух линий на основании многочисленных прежних измерений по хлористому натрию ($a = 5{,}626$ Å) принималось

$$d_{101} = 4{,}14 \text{ Å},$$

$$d_{200} = 3{,}74 \text{ Å}.$$

Из такой комбинированной электронограммы (рис. 3) легко убедиться, что константа решетки железа в данном случае на 2,0—2,3% выше нормальной константы 2,86 Å. Качественно об этой аномалии было известно и ранее, когда по снимкам с более широкими линиями нами [2] было уста-

новлено отклонение константы решетки от нормы на 1,5%, но особенно удивительным представляется тот факт, что указанная аномалия в 2% обнаруживается даже в случае кристаллов линейными размерами выше 50 Å, судя по тонкости линий на рис. 3 (см. работу, упомянутую в сноске [3]).

Упоминавшиеся в прежней работе кристаллы размерами около 12 Å, как показали специальные измерения по каолину и по другим стандартам (из-за слабости негативов рисунки не приведены), обнаруживают константу решетки железа $a = 3{,}00$ Å, т. е. на 5% выше нормальной.

Электронограммы магнетитового типа также удавалось получать со стандартными линиями парафина, правда недостаточно сильными, чтобы их можно было воспроизвести на клише, но все же позволявшими с достаточной точностью определять длину волны. Соответствующие измерения показали, что константа этой решетки магнетитового типа равна $a = 8{,}7$ Å $\pm 1\%$.

Само собою разумеется, что прежде наблюдавшиеся [1] два диффузных кольца (113) и (044) оксида магнетитового типа очень легко воспроизводились и в этой работе. Однако некоторые измерения по стандартным линиям, например аномального железа с $a = 2{,}92$ Å, и здесь подтвердили, что середине первого диффузного кольца (113) свойственна периодичность $d = 2{,}63$ Å, что также дает $a = 8{,}7$ Å.

Наиболее интересным, хотя и слабо выраженным, явлением в этих опытах было возникновение внутренних широких спутников у линий железа при слабых степенях окисления. Эти спутники не могут принадлежать металлическому железу, так как некоторые линии железа, например (310) и (321), таких спутников не содержат. Они не могут принадлежать также и конечной стадии окисления — оксиду магнетитового типа, так как на таких электронограммах совершенно отсутствует кольцо (113), которое у решетки магнетита является самым сильным. Основываясь на найденном отношении квадратов диаметров диффузных спутников

$$1:2:3:4:?:6,$$

приходится считать эту решетку кубической, причем для среднего значения константы получается величина

$$a = 4{,}30 \text{ Å} \pm 1\%.$$

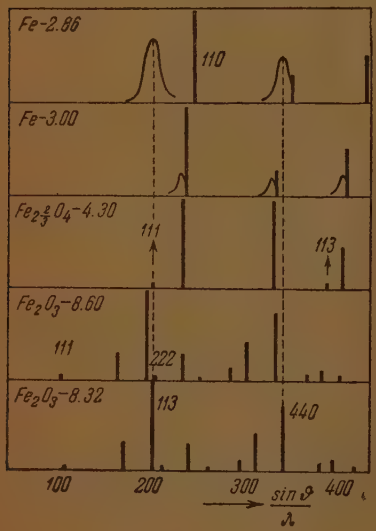


Рис. 4

Совпадение ее с константой решетки вюстита FeO настолько поразительно, что для объяснения этого явления приходиться считать, что вюстит может существовать и при комнатной температуре, по крайней мере как двухмерная «псевдоморфоза» по железу, т. е. как продолжение решетки металла.

Существенные из полученных нами результатов представлены ради наглядности в виде сравнительной диаграммы (рис. 4), где показано распределение интенсивностей в зависимости от угла рассеяния для предполагаемых решеток. На первой диаграмме представлены тонкие линии железа и диффузные кольца предельного кубического оксида, для которого для удобства сравнения положено $a = 8.32$ Å. Сравнение ее с пятой диаг-

Рис. 1

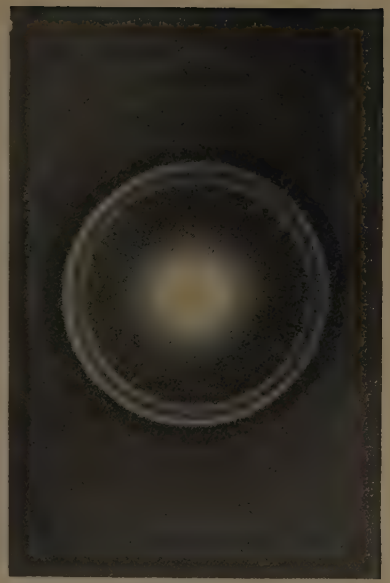


Рис. 2

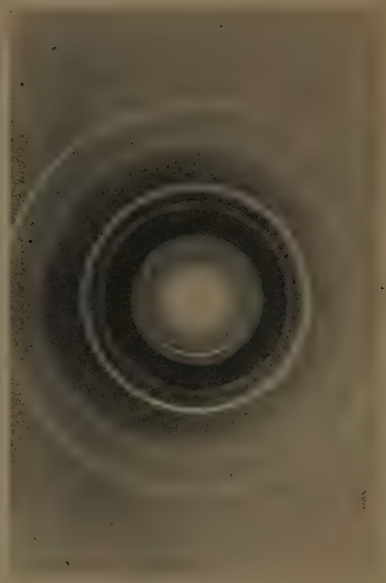


Рис. 3

аммой показывает, что эти диффузные максимумы совпадают с наиболее нтенсивными линиями (113) и (440) решетки γ-Fe_2O_3.

На второй диаграмме схематически представлены линии железа (a = = 3,00 Å) и их спутники, возникающие при начальной стадии окисления признанные отражениями решетки вюститового типа.

Третья диаграмма показывает расположение линий решетки вюстита = 4,30 Å), но интенсивности вычислены в предположении, что на четыре ома кислорода наблюдаемая структура содержит в среднем всего $2^2/_3$ омов железа. Такое предположение не только уместно, например, в силу ехиометрических соображений и в силу аналогии с кубической решеткой ервея γ-Al_2O_3 [4], но, повидимому, даже неизбежно. И действительно, лько при уменьшении относительного числа атомов железа, примерно двух или трех, получается распределение интенсивностей, сходное наблюдаемыми. Наоборот, в предположении отношения O : Fe = 4 : 4 нии (111), (113) и другие с нечетными индексами были бы несравненно льнее, причем высота их на схеме соответствовала бы концам стрелок. случае чистого гранецентрированного железа линия (111) была бы самой льной. Четвертая диаграмма соответствует случаю решетки магнетита, с константой a = 8,6 Å, близкой к найденной из опыта. Константа ре- етки железа для второй диаграммы принята равной 3,00 Å на основе редположения, что на поверхности железа, служащей началом для де- ктной решетки вюстита, расстояния между атомами железа также могут ть примерно на 5% больше, как и расстояния в случае кристаллов же- за величиной около 12 Å.

Сравнение всех пяти диаграмм приводит к следующим заключениям. се упомянутые решетки дают близкие друг к другу характерные линии, о сильно и затрудняет анализ. Все они постепенно переходят друг в уга, что затрудняет суждение о химическом составе наблюдаемой решет- . Однако все такие переходы имеют известную закономерность, которую жно объяснить следующим образом.

Чем ниже от поверхности лежит слой металла, тем ближе константа шетки к нормальной 2,86 Å. Самый верхний слой металла, повидимому, жет соответствовать наибольшей из найденных констант 3,00 Å. В таком учае оказывается, что расстояние между атомами в плоскости (100) шетки железа почти в точности равно расстоянию между ионами железа плоскости (100) решетки вюстита. Такое же расстояние между ионами слорода в решетке вюстита оказывается близко совпадающим с расстоя- ями O—O в плоскостях (100) решетки аномального магнетита. Различие 4% между константой этой решетки (8,7 Å) и константой решетки Fe_2O_3 (8,32 Å), найденной на поверхности железа, пассивированного отной кислотой и другими сильными жидкими окислителями [2], заста- ет считать, что оксидной пленке, возникшей только под действием газо- разного кислорода, свойственна промежуточная константа. Точное мерение ее затруднительно из-за слишком большой ширины линий, но, оме того, вероятно, и не имеет смысла, так как химический состав самого хнего слоя остается неизвестным.

Схематически эти переходы можно представить при помощи рис. 5—7. с. 5 показывает схему грани (100) кристалла железа с внедренными в нее ами кислорода, вероятно расположенными в одной плоскости с поверх- стными атомами железа, перешедшими также в ионное состояние. Пер- ю стадию окисления железа, повидимому, и можно представлять себе к образование такого двухмерного железо-кислородного слоя на поверх- сти. Однако вписанный в эту фигуру второй квадрат показывает, что от двухмерный слой представляет собой не что иное, как грань (100) шетки вюстита FeO. Благодаря упоминавшимся аномалиям в константе шетки железа размеры ее близко совпадают с размерами нормальной шетки вюстита.

При дальнейшей стадии окисления возникающие на такой поверхности

ноны второго слоя кислорода могут занимать места только над незакрытыми ионами железа, обозначенными черными точками. Именно таким образом и располагаются слои ионов кислорода в плоскостях (100) в решетке вюстита. Поэтому возникновение второго кислородного слоя на поверхности железа и можно рассматривать как дальнейший рост решетки вюстита.

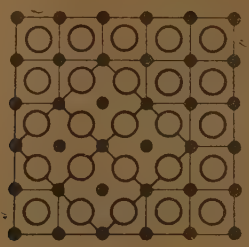


Рис. 5

0% $2{,}86\sqrt{2} = 4{,}05$;
2% $2{,}92\sqrt{2} = 4{,}13$;
4% $2{,}97\sqrt{2} = 4{,}24$;
6% $3{,}03\sqrt{2} = 4{,}29$

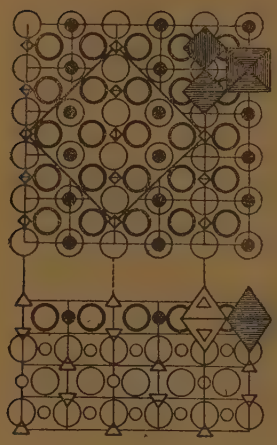


Рис. 6

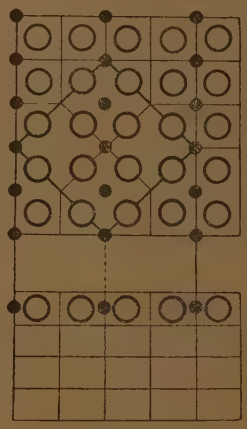


Рис. 7

Однако точно такое же чередование кислородных слоев друг за другом имеется и в шпинельных решетках, к каковым принадлежат также решетки магнетита и γ-Fe_2O_3. Убедиться в этом можно из рассмотрения рис. 6, представляющего проекции шпинельной структуры на плоскости (100) и (110). На этом рисунке малыми черными и белыми кружками обозначены ионы железа, окруженные шестью ионами кислорода, а малыми квадратами и треугольниками — окруженные четырьмя ионами кислорода. Характер такой координации представлен заштрихованными фигурами в верхних правых углах обеих этих проекций. Грань (100) ячейки шпинели представлена при помощи вписанного в верхнюю проекцию большого квадрата. Сравнение рис. 5 и 6 показывает, что между структурами вюстита и шпинельной решетки действительно имеется непрерывный переход и что общим для обеих структур является одинаковость структуры двухмерных слоев ионов кислорода.

На рис. 7 представлена одна из плоскостей той же шпинельной решетки, но с перенесенным началом координат ячейки. Сравнение этого рисунка с рис. 5 показывает, что в пределах двух кислородных слоев остаются на прежних своих местах лишь те атомы железа прежней решетки металла, которые оказались окруженными шестью ионами кислорода. Что касается

ионов железа с четверной координацией, то для объяснения механизма возникновения шпинельной структуры приходится считать, что в ней они появляются в результате диффузии ионов металла в начинающий вырастать слой оксида.

Дальнейший ход окисления представить себе затруднительно, но все же признание факта диффузии ионов металла наружу заставляет признать, что все промежуточные и предельные структуры в оксидной пленке определяются сначала размерами на поверхности решетки железа, затем размерами ионов кислорода, и что в зависимости от прогресса диффузии в тех или иных местах оксидного слоя должны существовать разнообразные дефектные структуры с вакантными местами для ионов металла и с аномальными константами решеток. Подобное объяснение полученными электронограммами, повидимому, и доказывается.

Эти суждения о промежуточных структурах, повидимому, находятся в согласии с результатами кинетических опытов Бурштейн, Шумиловой и Гольберт [5], которые полагают, что при относительно малых давлениях кислорода железо образует на своей поверхности промежуточный оксид толщиной в 6 Å, т. е. значительно меньшей толщины, чем это дается (18 Å) различными авторами [3, 6] для оксида, образовавшегося на железе при давлениях, близких к атмосферному. Ясно выраженная начальная стадия окисления железа обнаружилась также из новейших опытов Андрущенко и Данкова, определивших относительно быстрый ход процесса при давлениях порядка 10^{-4} мм рт. ст. до образования пленки оксида, содержащей 2—3 слоя кислородных ионов решетки γ-Fe_2O_3; дальнейшая стадия окисления даже при давлениях порядка нескольких десятых миллиметра происходит весьма замедленно, что указывает на образование некоторой промежуточной структуры оксида в момент быстрого поглощения кислорода. Повидимому, именно эта структура и фиксируется в описанных в настоящей статье электронографических опытах.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Лаборатория структуры поверхностных слоев
Москва

Поступила
28.XII.1948

ЛИТЕРАТУРА

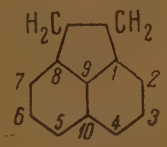
1. П. Д. Данков и Н. А. Шишаков, Изв. АН сер. 1938, стр. 1225.
2. П. Д. Данков и Н. А. Шишаков, ДАН **24**, 554, 1939.
3. П. Д. Данков и Н. А. Шишаков, Журн. физ. хим., **22**, 956, 1948.
4. E. J. W. Verwey, Z. Krist., **91**. 317, 1935
5. Р. Х. Бурштейн, Н. А. Шумилова и К. А. Гольберт, Журн. физ. хим., **20**. 789, 1946.
6. A. Winkel u. R. Haul, Z. Elektroch., **44**, 611, 1938; R. Haul u. Th. Schoon, Z. Elektroch., **45**, 663, 1939.

СТРОЕНИЕ АЦЕНАФТЕНА И НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ МЕТОДИКИ РЕНТГЕНОВСКОГО АНАЛИЗА

А. И. Китайгородский

Размеры ячейки, симметрия и общий характер расположения молекул в кристалле аценафтена

Исследование кристаллов аценафтена



производилось ранее Гертелем [1] и индусскими авторами [2]. Гертель определил элементарную ячейку и пространственную группу кристалла

$$a = 8{,}32\ \text{Å},\quad b = 14{,}15\ \text{Å}\ \text{и}\ \ c = 7{,}26\ \text{Å};\ V_h^5 = P_{cmm},\ Z = 4.$$

Индусские авторы подтвердили эти данные и далее на основании визуального анализа интенсивностей и с помощью данных об анизотропии магнитных восприимчивостей предложили структуру кристалла — дали параметры всех атомов в элементарной ячейке. Как я уже сообщал предварительно [3], все эти данные, за исключением данных о размере ячейки, неверны.

Для нас это было очевидно заранее, так как группа V_h^5 невозможна для органического кристалла. В ряде работ мы показали, что принцип плотной упаковки применим для органического кристалла в виде правила, согласно которому органический кристалл состоит из плотно упакованных слоев с координацией 6, причем эти слои упаковываются с максимальной плотностью. Было показано, что следствием этого правила является селективность в пространственных группах органических кристаллов. Таблица пространственных групп, возможных для органических соединений, была опубликована [4]. Группа V_h^5 не фигурирует в этой таблице. Она невозможна хотя бы потому, что слои молекул должны накладываться при помощи плоскости зеркальной симметрии.

Как известно, рентгеновская дифракция не позволяет отличить различающиеся центром симметрии группы класса V_h P_{cmm} и класса C_{2v}—P_{cm} и P_{mc}. Из двух последних групп группа $C_{2v}^2 = P_{cm}2_1$ фигурирует в нашей таблице возможных пространственных групп. Мы допустили, что именно к этой группе относится аценафтен и, как будет видно далее, сумели доказать этот выбор.

Структура индусских авторов не выдерживает критики и с других точек зрения. Достаточно указать, что расстояние между ближайшими углеродными атомами, принадлежащими разным молекулам, по данным цитируемой работы меньше 1,5 Å. Рентгенограммы расшифрованы

неправильно — отсутствующие рефлексы фигурируют в таблице этих авторов, как наблюденные, и т. д.

Таким образом, нам пришлось исследовать строение аценафтена с самого начала.

Наши измерения ячейки привели к следующим цифрам

$$a = 8{,}3\ \text{Å},\quad b = 13{,}98\ \text{Å},\quad c = 7{,}3\ \text{Å}.$$

Из погашений общего типа наблюдаются лишь погашения okl при $l \neq 2n$. Три пространственные группы возможны

$$V_h^5 = P_{cmm};\ C_{2v}^2 = P_{cm}2_1 \text{ и } C_{2v}^4 = P_c\,2_m.$$

Как мы показали, теория плотной упаковки указывает на группу C_{2v}^2, как на единственно возможную. Осуществление этой симметрии возможно лишь в том случае, если молекула занимает специальное положение: если ее линия симметрии находится на зеркальной плоскости m, что вполне возможно для аценафтена, так как через середину данной молекулы, несомненно, проходит плоскость симметрии.

Схема расположения молекул аценафтена в группе C_{2v}^2 дана на рис. 1. Структура состоит из двух плотнейших (с координацией 6) слоев симметрии 2_1a. В каждом слое расположены две молекулы, связанные осью 2_1 (или плоскостью скольжения, что одно и то же ввиду наличия зеркальной симметрии у молекулы). Два слоя не связаны элементами симметрии и могут быть наложены как угодно плотно. Такое расположение находится в полном согласии с внешними размерами молекулы, определяемыми межмолекулярными радиусами 1,7 для C, 1,2 для H, найденными нами [5] у большого числа ароматических соединений; молекулы размещаются с плотными касаниями между собой. В группе V_h^5 молекулы расположить не удается вовсе. В группе C_{2v}^4 можно расположить молекулы лишь так, чтобы плоскость молекулы совпадала с плоскостью симметрии, при этом расстояние между слоями молекул получается значительно большим, чем удвоенный межмолекулярный радиус углерода, а расстояния внутри слоя оказываются слишком малыми.

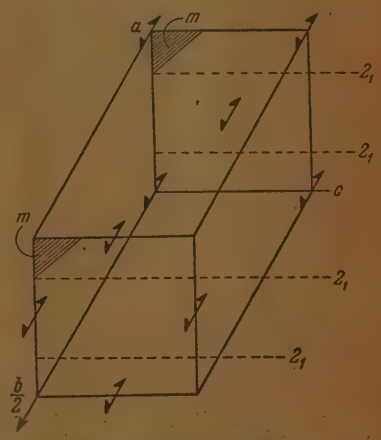


Рис. 1. Схема расположения четырех молекул в пространственной группе $C_{2v}^2 = P_{cm}\,2_1$

Если не удовлетвориться приведенными выше соображениями в качестве доказательства правильности выбора симметрии расположения молекулы, а также считать недостаточным результаты кристаллографического исследования, хотя они с определенностью указывают на гемиэдрию и на наличие плоскости симметрии, параллельной ac, то можно обратиться для этой цели к интенсивностям некоторых рефлексов. И здесь мы находим убедительные доводы, оправдывающие сделанный выбор. Действительно, расположение молекул в группе C_{2v}^4 требует, как указывалось выше, расположения молекул в плоскости симметрии, каковой является для C_{2v}^4 плоскость ab. Если это так, то отражение 002 должно быть самым сильным, так как все атомы ячейки действуют в этом случае в одной фазе. Это противоречит опыту — целый ряд отражений, хотя бы 020, значительно сильнее. Далее, если справедливо

расположение молекул, соответствующее симметрии C_{2v}^2, то проекция структуры на ось y должна обладать периодом $\frac{b}{2}$. Для этого необходимо, чтобы отсутствовали все отражения от плоскости 010 в нечетном порядке.

Опыт полностью подтверждает эти два вывода, чем и доказывается правильность выбора пространственной группы.

Измерения интенсивностей отраженных лучей производились нами на ионизационном спектрографе. Использовалось излучение Cu-K-α. Чувствительность измерений была достаточно велика: отражения в тысячу раз более слабые, чем сильнейшее, могли быть измерены достаточно точно.

Нас заинтересовала причина ошибки индусских авторов, обнаруживших некоторые рефлексы *oko* при *k* нечетном. Оказалось, что вблизи положений, при которых могли бы возникнуть отражения 010 и 030, имеется скопление некогерентного фона. При неравномерном качании в этих местах могло бы образоваться подобие интерференционного пятна, которое при небрежном индицировании могло быть принято за рефлекс.

Свыше десяти объектов исследуемого вещества были нами промерены на ионизационном спектрографе. Никаких выпадов мы не наблюдали и смогли констатировать отсутствие отражений *oko* при *k* нечетном вплоть до 15-го порядка.

Данные геометрического анализа

Прежде чем приступить к детальному анализу интенсивности, мы произвели тщательный анализ структуры геометрическим методом при помощи структуроискателя [6].

При данной рентгеновской симметрии геометрический анализ приводит к единственному решению. Рассмотрим прежде всего упаковку молекул в слое *ac*. Форма и размеры молекул позволяют предложить две возможные структуры молекулярного слоя, показанных на рис. 2 и 3. Разумеется, из-за симметрии во всех случаях длинная ось молекулы совпадает с осью *b* ячейки.

1) Плоскость молекулы наклонена под углом около 30° к плоскости *bc*. В соприкосновении находятся молекулы, связанные трансляцией вдоль *c* и скольжением вдоль той же оси. При этом центры нафталиновых ядер молекул (связанных скольжением), обращенных друг к другу группами CH_2, находятся на расстоянии 4,8 Å вдоль оси *a*; соответственно молекулы, обращенные друг к другу противоположными концами, находятся друг от друга на расстоянии 3,5 Å (рис. 2).

2) Плоскость молекулы очень близка или совпадает с плоскостью *ab* ячейки. В соприкосновении находятся молекулы, связанные трансляцией вдоль *a* и скольжением вдоль *c*. При этом геометрия разрешает почти непрерывный ряд взаимных расположений молекул. Из рассмотрения можно исключить лишь такие расположения, при которых группы CH_2 молекул, связанных скольжением, соприкасаются. Типичное расположение показано на рис. 3.

Наложение второго слоя на первый произвольно в том смысле, что он может быть как угодно сдвинут вдоль плоскости скольжения. Расположение же молекул во втором слое по отношению к плоскости скольжения может быть только одним из двух упомянутых выше. Отсюда вытекает следующее: наложение двух одинаковых слоев даст либо псевдоцентрировку проекции *ab*, либо уменьшение периода *b* в той же проекции. А это должно повлечь за собой отсутствие рефлексов *hko* или при $h+k \neq 2n$, или при $k \neq 2n$. Опыт показывает, что этого нет, и более того, что рефлексы с четными значениями $h+k$ или *k* в общем не выделяются по интенсивности. Следовательно, структура должна быть построена из двух различных слоев.

Пробуя построить структуру из двух разных слоев второго типа, отличающихся расположением центров молекул по отношению к плоскости скольжения, убеждаемся в том, что такие структуры геометрически невозможны (молекулы приходят в соприкосновение своими длинными осями и требуют длины оси b не менее 18 Å, вместо 14 Å).

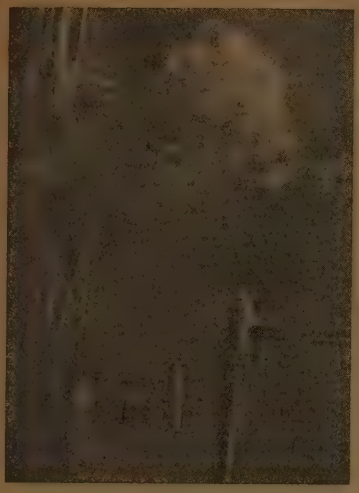


Рис. 2. Фотография моделей молекулы, образующих слой первого типа

Рис. 3. Фотография моделей молекулы, образующих слой второго типа

Рис. 4. Фотография моделей молекулы, показывающая компоновку слоев

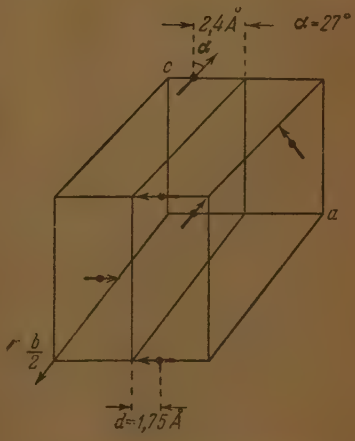


Рис. 5. Схема расположения молекул аценафтена в ячейке. Указан центр нафталинового ядра и стрелкой сторона, где находятся группы CH_2

Таким образом, структура должна быть построена из слоя первого типа и какого-либо из вариантов слоев второго типа. При этом гео-

метрические соображения заставляют из различных возможностей, осуществимых в слое второго типа, выбрать лишь ту, при которой расстояние между молекулами, связанными скольжением, является дополнительным до a по отношению к расстоянию между молекулами первого слоя. Итак, один из слоев имеет вид, показанный на рис. 2, второй имеет вид, показанный на рис. 3. Компоновка слоев становится очевидной из рассмотрения рис. 4.

Обратим внимание на жесткость геометрического решения. Как это видно из рис. 2, в первом слое молекул имеется «яма», размеры которой 3,4 Å вдоль c и 4,7 Å вдоль a, как раз достаточны для того, чтобы туда вошла своим концом молекула 2-го слоя (рис. 4). При этом глубина «ямы» такова, что вдвижение молекулы 2-го слоя происходит до тех пор, пока группа CH_2 одной молекулы не придет в соприкосновение с длинным концом другой молекулы. При этом вдвижении расстояние между центрами молекул автоматически становится равным 7,0 Å, т. е. $\frac{b}{2}$. (Таким образом, эта величина складывается из половины длины нафталинового ядра и половины длины $CH_2 - CH_2$-группы.)

Схема расположения молекул, найденная геометрическим анализом и, как мы увидим далее, подтвержденная анализом интенсивностей, показана на рис. 5.

Общие данные метода интенсивностей

Для подтверждения правильности геометрического анализа и установления межатомных расстояний были измерены интенсивности отражений hko и построены F^2- и F-ряды для центросимметрической проекции ab. Как указывалось выше, измерения интенсивностей производились на ионизационном спектрографе при помощи медного излучения. Измеренные интенсивности были исправлены на вторичную экстинкцию (о том, как вводилась эта поправка, будет сказано ниже); фактор поглощения, оказывающий влияние в пределах 1—2%, во внимание не принимался.

Ряд межатомных векторов для проекции ab, построенный по значениям $F^2(hko)$, показан в табл. 1. Как видно из табл. 1, обнаруживается 13 максимумов, не считая нулевого*. Две особенности ряда сразу же показывают на правильность структуры, найденной на основе геометрического анализа и общих соображений. Во-первых, все проекции межатомных векторов на ось y имеют значения примерно 1,2 Å. Это число равно полуширине бензольного ядра; следовательно, F^2-ряд указывает на то, что оси молекул лежат вдоль оси y. Особенно ярко выражает это обстоятельство максимум № 3, соответствующий всем межатомным векторам, соединяющим внутри молекулы атомы нафталинового ядра 1 и 8, 4 и 5, 3 и 10, 2 и 9, 6 и 10, 7 и 9**.

Вторая особенность ряда это наличие пика при $\Delta y = 0$ и $\Delta x = 3{,}6$ Å (максимум № 1). Этот максимум образован межатомными векторами, соединяющими атомы нафталинового ядра, связанные скользящим отражением и, следовательно, указывает на расстояние вдоль оси a между центрами молекул.

F^2-ряд полностью подтверждает правильность структуры, определенной геометрическим способом, и позволяет рассчитать знаки F из указанной выше модели.

---

* Рамкой обведена ближайшая к максимуму наибольшая цифра. Об определении координат максимумов см. ниже.

** Нумерация максимумов идет в порядке сверху вниз и слева направо.

F^2-ряд

y \ x	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
0	500	465	376	267	168	99	62	43	30	16	2	−4	−14	−12	−18	−20	−10	17	58	105	140	153	144	127	120
1	404	378	308	219	139	82	49	29	16	2	−13	−22	−26	−28	−31	−34	−28	−11	23	64	97	117	120	116	112
2	242	228	185	131	83	45	21	6	−6	−15	−26	−34	−40	−44	−48	−51	−48	−40	−21	5	35	63	81	90	94
3	156	152	139	118	95	66	40	17	−1	−12	−19	−24	−28	−30	−29	−32	−33	−38	−28	−14	11	46	79	106	116
4	140	141	142	136	119	93	60	28	4	−11	−17	−19	−20	−19	−17	−15	−16	−20	−20	−13	9	42	80	113	124
5	122	124	124	119	101	73	39	5	−19	−34	−38	−41	−40	−39	−38	−36	−37	−39	−39	−31	−13	15	48	76	86
6	114	110	95	75	48	18	−8	−31	−47	−57	−64	−70	−76	−80	−82	−81	−75	−65	−52	−34	−14	7	27	40	46
7	152	141	112	69	26	−9	−38	−52	−66	−73	−82	−92	−100	−108	−112	−107	−94	−74	−42	−13	14	31	42	47	48
8	170	156	116	66	16	−28	−52	−69	−79	−88	−97	−110	−122	−130	−133	124	−103	−71	−32	8	34	50	54	52	50
9	110	98	64	21	−21	−58	−80	−95	−105	−114	−122	−131	−138	−143	−144	−136	−121	−95	−64	−32	−9	5	10	8	6
10	24	19	4	−20	−41	−63	−82	−95	−106	−113	−120	−122	−122	−120	−118	−115	−108	−97	−82	−69	−53	−40	−34	−28	−28
11	−4	−5	−6	−12	−18	−27	−41	−55	−71	−83	−88	−87	−78	−69	−62	−59	−61	−61	−59	−53	−42	−30	−20	−11	−8
12	−4	−2	4	10	11	8	−7	−26	−49	−67	−74	−72	−60	−46	−31	−33	−37	−44	−45	−42	−29	−14	2	16	20
13	−20	−19	−15	−13	−13	−16	−29	−46	−66	−83	−94	−95	−86	−75	−66	−63	−62	−62	−59	−52	−39	−25	−13	−3	0
14	−32	−35	−41	−50	−57	−64	−72	−79	−90	−100	−108	−113	−116	−115	−112	−106	−98	−87	−72	−58	−43	−32	−27	−25	−24
15	2	−5	−19	−38	−58	−71	−77	−77	−76	−79	−86	−98	−110	−128	−118	−111	−91	−67	−43	−21	−6	4	7	9	10
16	50	42	23	−3	−27	−44	−52	−53	−49	−49	−56	−68	−82	−92	−94	−87	−67	−41	−12	14	31	43	47	50	50
17	42	38	26	10	−11	−28	−42	−46	−45	−43	−44	−50	−62	−70	−72	−65	−51	−36	−18	−6	7	18	30	38	42
18	16	15	17	11	1	−14	−32	−44	−47	−43	−35	−26	−22	−18	−13	−11	−11	−16	−24	−30	−27	−13	3	21	28
19	6	11	24	33	32	17	−5	−24	−33	−27	−10	13	36	55	66	67	57	36	9	−13	−20	−9	12	33	42
20	10	16	32	43	46	33	12	7	−14	−6	14	41	68	91	102	102	88	63	32	7	0	13	36	60	70
21	6	10	19	25	24	14	0	−12	−13	−3	16	38	56	70	76	75	63	44	0	10	10	23	45	66	74
22	40	40	34	25	16	4	−1	−3	5	18	31	41	46	45	41	36	31	29	29	34	40	47	58	66	68
23	136	127	104	75	49	35	32	40	55	67	77	79	74	65	57	53	55	66	80	95	105	109	106	101	100
24	188	175	146	107	75	58	57	68	84	98	103	102	94	82	73	68	74	90	111	132	141	143	134	125	120

После построения F-ряда мы смогли вернуться обратно к F^2-ряду и еще раз проверить правильность всего хода структурного анализа расшифровкой его максимумов. Производя сопоставление координат максимумов этих рядов (F-ряд дан ниже), получим табл. 2.

Одним штрихом обозначены максимумы, связанные с основными максимумами отражением в линии $y = 0$, двумя штрихами — в линии $x = 0$.

Таблица 2

Максимум F^2-ряда	Соответствующий межатомный вектор соединяет максимумы F-ряда
№ 1	№ 1 и № 1′, № 2 и № 2′ и т. д.
№ 2	№ 1 и № 3′, № 4 и № 3′ и т. д.
№ 3	№ 1 и № 4, № 5 и № 9 и т. д.
№ 4	№ 5 и № 10, № 9 и № 6 и т. д.
№ 5	№ 5 и № 3′, № 6 и № 2′ и т. д.
№ 6	№ 4 и № 4″, № 5 и № 5″, и № 6 № № 6″, № 4 и № 9
№ 7	№ 7 и № 3′ и т. д.
№ 8	№ 2 и № 9, № 3 и № 9 и т. д.
№ 9	№ 1 и № 8, № 1 и № 8′, № 2 и № 10, № 3′ и № 10 и т. д.
№ 10	№ 9 и № 3′, № 10 и № 2′ и т. д.
№ 11	№ 1 и № 9, № 2 и 7″, № 5 и № 4″ и т. д.
№ 12	№ 3 и № 7″, № 4 и № 6″, № 2 и № 8″ и т. д.
№ 13	№ I и № 9 и т. д.

Таблица 3

hkl	$\hat{F} = \frac{1}{48}\frac{F_{изм}}{f}$	$\frac{1}{48}\frac{F_{выч}}{f}$	hkl	$\frac{1}{48}\frac{F_{изм}}{f}$	$\frac{1}{48}\frac{F_{выч}}{f}$	hkl	$\frac{1}{48}\frac{F_{выч}}{f}$	$\frac{1}{48}\frac{F_{выч}}{f}$
020	0,28	+0,28	300	0,12	−0,13	570		−0,07
040	0,13	−0,13	310	0,03	0	580		+0,06
060	0,03	+0,03	320	0,09	+0,04	590	<0,1	+0,06
080	0,35	−0,35	330	<0,04	0	5100		−0,09
0100	0,15	+0,17	340	0,05	+0,07	5110		−0,08
0120	0,83	+0,83	350	0,15	−0,18	600		+0,09
0140	<0,10	+0,10	360	0,07	−0,10	610		+0,01
100	0,08	−0,11	370	0,14	−0,16	620		+0,07
110	0,09	+0,11	380	0,11	−0,09	630		−0,01
120	0,06	−0,07	390	<0,08	+0,04	640	<0,1	−0,01
130	0,04	−0,04	3100	0,19	−0,18	650		+0,02
140	0,04	−0,02	3100	<0,13	−0,08	660		−0,09
150	0,05	+0,03	3120	0,17	−0,21	670		+0,02
160	0,05	+0,07	400	0,23	−0,26	680		−0,09
170	0,04	+0,03	410	0,11	+0,13			
180	0,13	+0,12	420	0,16	−0,16	700	<0,13	−0,15
190	<0,06	0	430	<0,05	−0,05	710	0,20	+0,23
1100	0,13	+0,10	440	<0,05	+0,03	720	<0,13	−0,06
1110	0,16	+0,14	450	0,11	+0,12	730	<0,13	−0,08
1120	<0,18	+0,01	460	0,15	+0,15	740	0,25	−0,13
1130	<0,08	+0,09	470	0,07	+0,0[illegible]	750	0,12	+0,09
200	0,21	−0,22	480		+0,08	760	0,25	−0,28
210	0,17	−0,20	490		−0,05	770	0,14	+0,08
220	0,01	+0,01	4100	<0,1	+0,07	780	0,14	+0,15
230	0,04	+0,04	4110		+0,09	800	0,17	+0,18
240	0,04	−0,01	4120		+0,10			
250	0,05	+0,07	500	0,09	+0,10			
260	0,21	−0,25	510	0,13	−0,10			
270	0,10	+0,09	520	0,06	−0,05			
280	0,04	−0,05	530	0,05	+0,04			
290	<0,05	5	540	0,16	+0,12			
2100	<0,06	−0,03	550	0,06	+0,07			
2110	0,21	−0,22	560	0,44	+0,45			
2120	0,21	−0,22						

Так как каждый из максимумов, выявившийся в F^2-ряде соответствует большому числу межатомных векторов, то уточнение их координат не имеет смысла. Анализ ряда, проведенный выше, служит лишь независимым подтверждением правильности выбранной структуры.

Для построения ряда электронной плотности были найдены знаки структурных амплитуд. Вычисление F производилось для правильной плоской модели молекулы по формуле:

$$\begin{aligned}\frac{1}{8f}F = {} & \cos\frac{h}{a}d\cdot\left[\frac{1}{2}\cos\left(\frac{h}{a}x\cdot\sin\alpha\right)+\right.\\ & +\cos\left(\frac{h}{a}x\sin\alpha\right)\cdot\cos 2\frac{k}{b}y+\\ & \left.+\cos\left(2h\frac{x}{a}\sin\alpha\right)\cdot\cos\frac{k}{b}y\right]+\\ & +\cos\frac{h}{a}\left(\frac{a}{2}-d\right)\left[\frac{1}{2}\cos\frac{h}{a}x+\cos\frac{h}{a}x\cdot\cos\frac{k}{b}\cdot\right.\\ & \left.\cdot\left(2y+\frac{b}{a}\right)+\cos 2\frac{h}{a}x\cdot\cos\frac{k}{b}\left(y+\right.\right.\\ & \left.\left.+\frac{b}{2}\right)\right]+\cos\frac{h}{a}(d+\\ & +x_{CH_2}\sin\alpha)\cdot\cos\frac{k}{b}y_{CH_2}+\\ & +\cos\frac{h}{a}\left(\frac{a}{2}-d+x_{CH_2}\right)\cos\frac{k}{b}\left(\frac{b}{2}+y_{CH_2}\right)\end{aligned}$$

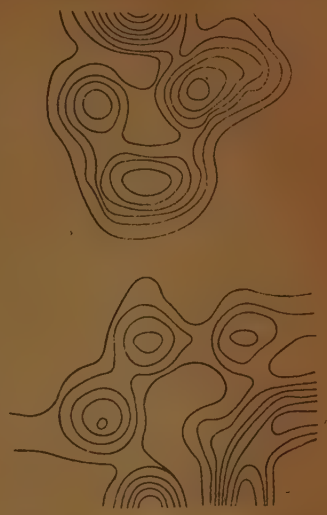


Рис. 6. Кривые равной электронной плотности ряда в табл. 4. Кривые проведены через 1 эл/Å³

где величины d и α взяты из данных геометрического анализа: $d = 1{,}75$ Å и $\alpha = 27°$, а для правильной модели положено: $x = 0{,}7$ Å, $y = 1{,}2$ Å и далее $x_{CH_2} = 2{,}9$ Å, $y_{CH_2} = 0{,}77$ Å. Первые квадратные скобки относятся к атомам нафталиновых ядер первого слоя, вторые — то же для второго слоя.

Для сравнения этих цифр с экспериментом мы пользовались f-кривой для углерода, умноженной на $e^{-4\cdot 10^{-16}\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2}$. Заметим, кстати, что эта кривая практически совпадает с „эмпирической" кривой, предложенной Робертсоном для углеводородов.

Вполне удовлетворительное совпадение опыта и расчета, иллюстрируемое табл. 3, в третий раз подтвердило правильность структуры. Пользуясь знаками $F_{выч}$, мы построили ряд электронной плотности, показанной в табл. 4 и на рис. 6 (кривые равной плотности).

Для подсчета ряда были взяты лишь те интенсивности, единичные структурные факторы которых $\bar{F} > 0{,}03$. Не все атомы разрешились рядом электронной плотности. Если пересчитать знаки структурных амплитуд, вводя для разрешившихся атомов координаты, определенные из ряда (а они отличаются от исходных меньше чем на 0,1 Å), то изменения коснутся лишь рефлексов, не привлеченных для построения ряда. Как будет показано в следующем параграфе, нет смысла вводить в ряд рефлексы, для которых $\bar{F} < 0{,}03$. Поэтому ряд, показанный в табл. 4, является окончательным.

Как видно из этого ряда, у молекулы, принадлежащей к слою второго типа (плоскость молекулы параллельна ab), разрешены все атомы бензольного ядра. Максимум № 10 является общим максимумом для двух групп CH_2 и одного атома нафталинового ядра. У молекулы, принадлежащей первому слою, слились в один максимум № 1 атомы

Таблица 4

E-ряд I

y \ x	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
0	12	14	18	22	29	38	52	69	88	103	105	96	76	53	35	23	22	22	22	19	14	9	7	5	5
1	13	15	17	20	24	30	39	51	63	73	75	69	58	45	36	30	30	32	32	29	23	19	12	9	9
2	13	14	15	17	19	23	26	27	28	28	29	32	37	43	39	52	56	54	52	46	38	28	21	14	12
3	10	11	13	20	29	38	43	40	31	22	20	28	44	63	76	81	78	70	61	56	49	37	26	16	12
4	7	6	12	23	40	58	68	66	53	38	32	39	57	37	89	88	77	61	47	28	38	31	20	10	6
5	7	8	13	23	38	55	66	64	50	33	24	27	41	57	64	64	37	32	27	21	21	18	11	4	0
6	9	9	9	14	23	36	44	48	41	31	25	27	33	41	41	36	22	11	8	9	12	13	10	5	8
7	8	8	7	8	14	24	36	46	52	55	54	52	51	48	39	28	19	11	9	10	11	12	11	8	7
8	9	6	6	7	12	26	40	56	71	82	85	85	75	62	56	34	23	16	11	9	8	7	3	2	2
9	7	7	8	11	16	23	17	49	62	72	76	73	63	49	35	24	15	11	7	5	3	2	1	0	1
10	6	7	10	10	13	16	21	26	32	37	39	35	30	23	15	10	7	6	4	3	3	5	7	9	9
11	1	2	6	9	13	15	16	16	17	17	16	15	13	11	10	9	8	8	7	7	7	8	10	13	14
12	—3	—1	6	10	15	19	20	20	19	18	17	15	14	13	13	13	13	11	9	7	0	9	11	13	15
13	0	1	5	9	14	15	16	17	18	18	17	15	12	9	7	8	9	11	11	9	8	9	9	12	12
14	6	6	9	10	10	11	12	15	20	25	25	21	14	7	4	7	15	20	24	25	23	22	21	21	21
15	4	4	0	8	7	10	14	22	34	42	45	40	29	20	16	20	29	40	46	47	44	39	36	35	34
16	—1	0	0	2	5	9	18	30	44	54	58	54	45	36	32	26	42	50	54	54	47	43	33	28	26
17	—2	—2	0	3	8	14	23	30	37	41	40	37	31	25	23	25	30	36	40	40	37	34	24	19	18
18	3	4	7	13	21	29	35	36	33	26	18	13	10	9	10	12	16	21	27	33	36	37	35	34	35
19	10	11	17	28	39	48	55	53	43	30	18	12	9	12	16	18	21	24	34	44	55	65	70	72	73
20	13	16	23	34	46	55	60	55	46	31	21	16	16	22	28	33	38	44	53	63	73	83	87	90	91
21	11	14	20	28	34	38	38	35	31	25	20	15	15	19	22	40	52	63	66	72	70	69	65	64	63
22	7	9	15	19	20	19	19	20	24	27	26	22	14	11	18	32	55	71	77	72	60	47	36	30	27
23	0	3	10	16	18	18	20	29	43	54	56	45	29	14	14	31	58	79	87	79	59	38	23	13	11
24	—5	—1	8	15	19	21	26	38	56	71	74	61	38	21	15	32	59	83	92	83	62	41	23	14	12

Таблица 5

K-ряд II

y \ x	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
0	2	3	6	13	21	33	52	73	94	109	$\boxed{111}$	102	82	57	36	24	20	21	21	20	16	12	9	8	7
1	6	6	8	12	17	26	39	53	67	78	81	75	62	48	36	29	29	29	30	29	24	19	13	9	8
2	8	8	7	7	10	16	21	25	27	26	26	28	32	38	42	45	46	45	45	42	37	27	17	8	5
3	14	13	15	19	28	39	45	44	34	25	21	27	42	61	72	77	73	67	62	57	50	39	26	14	10
4	7	8	14	26	42	59	$\boxed{68}$	68	56	42	35	39	54	72	83	$\boxed{86}$	75	63	53	46	39	30	18	7	2
5	5	7	13	23	38	53	63	61	53	41	35	37	47	59	65	63	52	40	30	24	19	13	5	—2	—5
6	6	7	8	14	23	23	42	45	43	37	35	35	39	42	41	35	26	17	12	9	5	5	0	—4	—6
7	6	9	4	6	13	24	37	48	57	61	62	61	58	51	41	29	18	10	6	7	7	7	4	—3	—1
8	4	3	2	4	11	25	43	63	78	87	$\boxed{91}$	88	79	65	49	32	19	10	7	7	9	7	4	1	—1
9	9	7	5	5	10	21	36	51	64	71	73	71	64	53	41	26	14	7	5	7	7	6	3	—1	—2
10	8	7	5	5	8	15	22	27	31	32	31	31	29	27	22	16	9	5	4	6	8	8	7	4	3
11	—1	0	2	6	11	15	17	17	14	12	10	11	14	18	19	18	15	12	10	9	10	11	11	11	11
12	—12	—6	—1	6	13	17	18	17	14	12	11	12	16	19	22	23	21	17	13	11	8	8	9	10	10
13	5	3	2	7	11	14	14	14	13	13	13	14	14	15	17	19	20	19	16	11	8	6	5	5	5
14	4	5	7	10	10	10	9	10	14	17	20	18	14	11	11	16	22	27	28	26	21	18	16	16	16
15	1	3	3	8	9	10	13	21	32	41	45	41	32	23	20	25	35	44	49	47	41	35	34	29	29
16	—7	—5	0	6	9	12	17	29	43	57	$\boxed{62}$	58	45	33	0	33	44	55	$\boxed{58}$	53	44	35	30	28	28
17	—11	—8	0	7	12	15	18	25	35	45	48	42	32	23	20	26	37	46	39	45	33	25	21	20	20
18	—2	0	8	16	23	26	27	27	27	26	23	17	11	4	5	15	24	33	37	38	36	35	35	37	38
19	7	10	17	27	38	47	51	35	38	26	14	7	5	6	11	17	23	31	41	52	62	70	76	78	79
20	25	27	32	41	53	63	$\boxed{67}$	62	49	33	18	10	9	13	9	25	31	38	49	61	73	81	85	85	$\boxed{85}$
21	15	16	17	23	0	35	38	36	0	17	9	5	7	14	25	37	49	61	72	81	84	82	77	72	70
22	4	2	5	8	10	11	12	14	15	15	13	7	3	4	14	31	51	68	77	52	65	51	37	27	21
23	—7	—4	4	11	14	15	17	25	38	49	52	42	25	14	17	36	74	86	94	84	64	42	24	15	12
24	—13	—8	2	12	16	17	23	35	53	69	$\boxed{72}$	59	37	19	18	37	66	91	$\boxed{100}$	89	66	41	23	14	11

Таблица 6

F-ряд III

$y \backslash x$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
0	11	12	15	18	24	33	47	66	87	103	$\boxed{107}$	98	78	55	37	26	25	26	27	23	17	10	6	3	2
1	13	14	15	17	20	25	35	48	62	73	76	71	59	46	37	32	33	36	36	33	26	18	11	7	6
2	16	16	16	17	17	20	22	24	26	27	29	32	36	41	38	52	57	57	56	50	41	30	21	14	11
3	15	16	18	23	30	37	40	37	28	20	18	26	41	59	73	79	78	72	64	58	51	38	26	16	12
4	12	11	18	29	44	58	$\boxed{65}$	62	50	37	32	38	54	72	84	$\boxed{85}$	77	64	50	29	37	29	19	10	7
5	12	14	19	29	43	57	65	62	50	36	29	31	43	57	64	64	39	35	26	20	18	15	9	3	1
6	14	14	14	18	27	38	45	47	40	30	24	26	32	39	40	35	22	11	7	8	10	10	7	2	6
7	15	14	11	10	16	27	39	48	52	52	50	49	50	49	41	29	17	8	6	8	11	12	9	4	2
8	16	12	8	8	13	27	44	60	72	78	$\boxed{79}$	79	74	65	52	36	21	11	7	9	11	10	5	—1	—3
9	11	9	7	8	13	23	20	52	62	68	70	68	63	54	41	28	15	8	4	5	6	5	2	—2	—3
10	4	4	5	6	10	15	22	28	32	35	36	35	32	28	22	15	9	5	3	3	4	6	7	7	7
11	—9	—7	—2	4	10	13	15	16	17	18	18	19	18	17	16	15	13	11	8	6	5	6	9	13	14
12	—15	—12	—2	6	13	17	18	18	19	20	21	21	20	19	19	19	19	16	11	6	4	5	9	13	15
13	—10	—8	—1	6	12	14	15	15	17	19	20	19	17	14	13	14	15	15	12	8	5	5	7	11	12
14	0	1	5	8	10	11	12	14	19	24	25	22	16	10	8	11	18	22	24	24	21	20	21	21	22
15	3	4	6	9	9	11	14	21	32	40	43	39	29	21	18	22	31	41	46	46	42	38	36	35	35
16	—1	1	4	8	10	12	17	27	41	53	$\boxed{58}$	54	44	33	29	25	43	52	$\boxed{55}$	52	44	37	32	29	29
17	—2	0	6	11	15	17	21	27	36	43	45	41	32	23	21	25	33	40	42	38	31	25	21	20	20
18	5	7	13	20	27	32	34	33	32	28	22	17	11	8	8	12	18	24	28	31	31	32	32	33	35
19	17	18	23	32	42	50	56	53	42	28	16	9	7	10	14	16	19	23	33	44	55	64	68	69	70
20	24	25	27	33	44	55	$\boxed{62}$	58	46	28	15	10	13	22	29	33	35	40	51	64	78	87	$\boxed{88}$	87	86
21	22	22	23	25	30	36	40	38	31	21	13	9	12	20	29	40	49	59	68	75	77	75	68	61	58
22	12	13	15	16	16	16	17	19	23	25	23	19	13	12	20	33	55	71	79	76	65	51	37	28	24
23	—2	1	8	14	15	13	14	24	40	55	59	48	29	14	14	32	61	84	93	83	61	38	22	13	11
24	—10	—5	6	14	17	16	19	32	53	73	$\boxed{79}$	66	40	20	14	33	64	91	$\boxed{99}$	87	62	38	21	14	12

Таблица 7

F-ряд IV

x	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
0	11	12	15	20	27	36	46	57	67	73	$\boxed{74}$	68	58	48	39	34	32	32	31	27	20	17	11	8	7
1	12	14	16	21	27	35	43	51	58	62	63	59	53	46	41	38	38	37	35	32	26	20	15	11	10
2	13	14	16	21	26	32	37	41	43	43	44	44	46	48	49	51	51	50	44	42	36	29	22	18	16
3	11	13	17	24	29	36	40	41	39	37	37	41	47	55	62	64	63	59	54	47	39	31	23	17	15
4	9	11	16	25	35	44	48	48	44	40	39	44	52	61	67	$\boxed{68}$	63	56	48	39	32	26	20	15	13
5	9	11	16	24	34	43	49	$\boxed{49}$	45	40	38	41	47	53	57	55	49	41	33	27	23	19	15	12	11
6	9	10	14	21	28	37	42	45	44	42	41	42	44	45	44	39	32	25	19	15	14	12	12	11	11
7	11	11	12	14	20	27	36	44	50	54	55	52	51	46	39	31	23	17	14	12	11	10	8	7	6
8	6	7	8	11	17	25	23	45	54	60	$\boxed{63}$	63	59	52	42	32	19	16	11	8	7	6	6	5	5
9	8	8	10	13	17	24	32	41	49	56	59	58	52	44	35	27	19	13	9	6	5	4	4	4	5
10	10	10	11	13	15	19	24	29	34	38	40	39	35	29	22	16	12	8	6	5	5	6	7	8	9
11	6	7	8	10	11	13	16	19	23	25	26	26	23	20	15	12	9	7	6	6	6	9	11	11	12
12	3	4	6	7	10	12	14	16	17	20	20	19	17	16	13	12	10	9	8	7	8	9	11	12	12
13	5	5	6	8	10	11	13	15	17	18	16	18	17	15	9	12	12	12	12	13	14	15	16	17	17
14	7	7	7	9	10	12	15	17	21	24	25	23	21	18	16	16	18	20	23	25	25	25	25	26	26
15	19	19	17	16	14	14	15	17	21	24	24	22	18	15	14	17	22	28	34	38	41	41	42	42	42
16	3	4	2	6	8	12	17	24	32	38	$\boxed{41}$	40	37	34	32	33	36	39	$\boxed{41}$	40	38	34	31	28	27
17	6	6	7	9	13	18	23	29	33	36	36	34	31	29	28	29	32	35	37	38	38	35	35	29	28
18	12	12	14	17	22	27	31	24	25	31	27	20	22	23	21	23	27	31	36	40	42	43	42	41	40
19	16	17	21	26	32	37	41	41	37	32	26	21	21	19	21	25	30	36	42	48	52	55	56	57	57
20	17	18	22	28	35	41	$\boxed{43}$	43	38	31	24	21	20	23	27	34	41	48	54	59	63	65	65	65	64
21	14	16	20	26	31	35	37	35	32	26	23	21	20	24	30	39	49	57	63	66	65	62	59	56	56
22	11	13	16	20	24	27	29	29	29	28	26	24	23	25	26	42	54	63	68	67	61	53	45	39	38
23	4	6	10	16	21	24	28	32	35	37	36	33	29	29	34	45	57	70	71	66	56	44	34	26	24
24	1	3	8	14	19	24	28	34	39	43	$\boxed{43}$	39	35	32	37	47	59	69	$\boxed{72}$	66	54	40	15	19	17

9 и 10 нафталинового ядра, в максимум № 4—атомы 2 и 6 нафталинового ядра. Атомы 1 и 4 разрешены, но группа CH_2 не выявилась в виде максимума.

Общие соображения о точности ряда электронной плотности

Прежде чем переходить к уточнению координат атомов, следует остановиться на сильно дебатируемом сейчас в печати вопросе о точности определения координат из ряда электронной плотности [7].

Если обозначить через ΔF вероятную ошибку в измерении F и через F_x — структурные амплитуды, не вошедшие в ряд, то для двумерного ряда ошибка в определении электронной плотности равна

$$\Delta\sigma = \frac{1}{S}\sqrt{\sum_h\sum_k \Delta F^2 + F_x^{\,2}}.$$

Ошибка в определении первой производной, например, равна

$$\Delta\frac{\partial\sigma}{\partial x} = \frac{2\pi}{aS}\sqrt{\sum_h\sum_k h^2\Delta F^2 + h^2F_x^{\,2}}.$$

Ошибка в определении координаты для ромбической сингонии равна

$$\Delta x = \Delta\left(\frac{\partial\sigma}{\partial x}\right) \Big/ \frac{\partial^2\sigma}{\partial x^2},$$

где $\frac{\partial^2\sigma}{\partial x^2}$ — значение второй производной σ в максимуме.

Вся трудность в отношении определения ошибки лежит в учете влияния величины F_x.

Следует подчеркнуть (и это оставалось совершенно вне пределов внимания исследователей), что кроме рефлексов, не измеренных и потому не вошедших в ряд, имеется ряд слабых рефлексов, которые не должны вноситься в ряд, хотя они и были измерены. Дело заключается в том, что для ряда слабых (но не обязательно слабейших) рефлексов знаки структурных амплитуд не могут быть определены из-за нечеткого знания атомного фактора.

Действительно, никак нельзя предполагать, например, что все углеродные атомы какой-либо углеводородной молекулы рассеивали одинаково при данном $\frac{\sin\theta}{\lambda}$. Ведь у этих атомов могут быть совершенно по-разному распределены электроны. Всего два электрона из шести не участвуют в химической связи. Аппроксимация атома молекулы свободным атомом может рассматриваться лишь как довольно грубое приближение. Не менее значительное различие между рассеивающими способностями атомов может иметь место из-за анизотропии тепловых колебаний. A priori очевидно, что рассеяние этих атомов может быть характеризовано некоторым средним $\bar{f}$ и отклонениями от него $\pm\Delta f$. Значение Δf — это незнание индивидуальных различий в атомном факторе атомов одного сорта.

Зная, что в ряде исследований были найдены для разных плоскостей с одним и тем же $\sin\theta$ значения атомно-температурных факторов, отличающихся в 3—4 раза друг от друга [8], а также произведя расчет влияния асимметрии электронного облака на величину f, мы полагаем, что значения $\frac{\Delta f}{f}$ порядка 10—15% должны, как правило, встречаться в органических молекулах. Зная эту величину, мы можем определить «величину незнаний» структурной амплитуды. Нетрудно видеть, что при неопределенности Δf в величине атомного фактора

возникает неопределенность $\Delta\hat{F}$ в единичной структурной амплитуде

$$\Delta\hat{F} \approx \pm 0{,}3 \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\Delta f}{f},$$

где N — число атомов в микродинаде. В нашем случае ($N = 12$) $\Delta F \approx \approx \pm 0{,}02$. Отсюда следует, что знак структурных амплитуд, для которых $\Delta\hat{F} < 0{,}03$, не может быть найден.

Итак, в формулы, служащие для определения ошибки, мы должны наряду с не измерявшимися F_x подставить и такие, как мы их называем, «антагонистические структурные амплитуды».

Наиболее правильной процедурой при подсчете ошибок будет следующая. Средняя f-кривая продолжается до нуля (экстраполяция на-глаз) и подсчитываются значения F для структуры, близкой к искомой. Эти значения и антагонистические амплитуды и отмечены, как F_x, в приведенных формулах. Разумеется, можно оценивать $\Sigma\Sigma F_x^2$ приблизительно «на глаз», полагая, например, что за пределами измерений остались 5—10 рефлексов со значениями F_x, равными слабейшему из включенных в ряд. Практика показывает, что таким способом ошибка не будет переоценена.

Подсчеты ошибок, совершаемых при анализе структуры, начали производить, как это ни странно, лишь в последнее время. Несомненно, что практическая точность структурного анализа органических соединений даже в очень полно проведенных исследованиях переоценивалась. Я полагаю, что точность $\pm 0{,}2$ эл/Å^2 и $\pm 0{,}02$ Å в определении координат максимумов следует считать очень хорошей, если не предельной. В рядовых исследованиях точность по крайней мере в два раза меньше.

Оценка ошибки ряда в случае аценафтена показывает, что из-за обрыва ряда и значительного числа антагонистических рефлексов мы не можем претендовать для цифр таблицы электронной плотности на точность, большую $\pm 0{,}3$ эл/Å^2, а для координат отдельных максимумов больше чем $\pm 0{,}04$ Å.

Анализ одномерного F-ряда

Вполне очевидно, что в случае аценафтена мы сталкиваемся с редкой возможностью определения межатомных расстояний по одномерному ряду. Действительно, длинная ось молекулы строго совпадает с осью b ячейки, центральная линия молекулы совпадает с началом координат, и, следовательно, y-координаты атомов дают непосредственно самые интересные межатомные расстояния, именно расстояния вдоль длинной оси молекулы.

В этом случае становится целесообразным построение одномерного ряда электронной плотности вдоль оси y:

$$p(y) = \Sigma F_{oko} \cos ky.$$

Знаки F находятся без всякого труда по формуле структурного фактора

$$F = 4f\left[2 + 4\cos\frac{\Delta}{b}\cdot k + 4\cos\frac{2\Delta}{b}\cdot k + 2\cos\frac{Y}{b}\cdot k\right].$$

Здесь Δ — полуширина бензольного ядра, которая обычно принимается равной 1,22 Å, и Y — половина расстояния между CH_2-группами, которая с существующей точки зрения должна равняться $\frac{1{,}54}{2}$ Å. Как бы далеко мы ни отходили от этих величин, знаки F будут одними и теми же и, таким образом, построение ряда $p(y)$ опирается лишь на опытные значения интенсивностей oko.

Отражения *oko* были измерены особенно тщательно. Исследовались объекты различных размеров: от сечения площадью 0,03 мм до 1 мм². Кристаллы вырастают вдоль оси *c*. Поэтому при этих измерениях ось *c* устанавливалась всегда вдоль гониометрической головки. При этом длина кристалла была больше сечения первичного луча, а его поперечные размеры были меньше этого сечения. При этих условиях все отражения *oko* находятся в одинаковых условиях и, кроме того, расчет интенсивностей может происходить по формулам купающегося кристалла.

В пределах ошибок самого измерения свыше десяти объектов различных размеров давали одни и те же отношения интенсивностей различных рефлексов *oko*. Кроме того, сравнение кристаллов до и после закалки в жидком кислороде дало совершенно те же цифры. Отсюда было сделано заключение об отсутствии первичной экстинкции. Как указывалось выше, фактор поглощения учитывать не надо. Для пересчета интенсивностей в F необходимо лишь ввести фактор Лоренца и поправку на вторичную экстинкцию.

Мы не производили абсолютного измерения интенсивностей. Несмотря на это, не представляет труда ввести поправку на вторичную экстинкцию. Если принять за 100 интенсивность отражения 020, то интенсивности всех рефлексов выразятся следующим образом

K	2	4	6	8	10	12	14	16
I	100	17,9	0,375	9,75	1,07	6,6	0,2	0,2

В таблице приведены средние значения примерно из 30 измерений на 10 объектах. Максимальный разброс значений для всех рефлексов, кроме двух слабых, не больше $\pm 10\%$, а для 060 и 0100 не более $\pm 20\%$. Несомненно, что вероятная ошибка по крайней мере в два раза меньше. Однако, желая получить совершенно достоверные цифры, мы будем в дальнейшем при оценке точности окончательных результатов исходить из этих значений.

Возвращаемся к способу введения поправки на вторичную экстинкцию. Рассмотрение выражений структурных факторов для рефлексов 020 и 080 показывает, что F_2 и F_8 почти совершенно не чувствительны к изменению Y и меняются лишь в пределах ошибок при изменении Δ. Поэтому мы стали подбирать нужное значение коэффициента вторичной экстинкции, исходя из условия, что после введения поправки экспериментальное отношение

$$\frac{J_2}{J_8} = 10{,}25$$

должно перейти в среднее теоретическое значение

$$\frac{J_2'}{J_8'} = 30{,}2.$$

Пересчет интенсивностей происходил по формуле типа

$$J_2' = \frac{J_2}{1 - 2\,gJ_2}.$$

Оказалось, что при самых различных предположениях о структуре коэффициент g колеблется в пределах, не влияющих на окончательный результат. А именно, введение поправки изменяет лишь значение интенсивности 020 (примерно в 3 раза), а интенсивность остальных рефлексов изменяется лишь в пределах ошибок. Иначе говоря, если отбросить рефлекс 020, то введение поправки на вторичную экстинкцию ничего не меняет. Приняв некоторое среднее значение g, мы пересчитали интенсивности, вычислили F и построили ряд. Из этого ряда были найдены

значения Δ и Y (см. ниже). Тогда значения F_{020} и F_{080} были рассчитаны снова, и поправка на экстинкцию была уточнена. Ряд был построен вторично, причем максимумы сдвинулись лишь в пределах ошибки. Поправка на экстинкцию, найденная таким способом,

$$g = 0{,}0045.$$

В основу расчета положено значение $\frac{1}{4} F_{080} = 6{,}72$. Это значение получается для любого Y, лежащего в пределах 0,75—0,95 Å, и взято для $\Delta = 1{,}18_5$ Å, которое найдено из ряда способом, описанным ниже; атомный фактор $f_{080} = 1{,}60$ (см. ниже).

Исправленные таким образом на экстинкцию интенсивности — произведения F^2 на фактор Лоренца — имеют следующие значения:

K	2	4	6	8	10	12	14	16
$\frac{1}{16} F^2 \cdot L$	2380	154	2,8	78,6	8,1	51,8	$< 1{,}6$	$< 1{,}5$

Значения F^2 и F получаются следующие

K	2	4	6	8	10	12	14	16
$\frac{1}{16} F^2$	267	36,2	1,08	45,2	6,42	50,3	$< 1{,}6$	1
$\frac{1}{4} F$	$+16{,}5$	$-6{,}0_2$	$+1{,}0_4$	$-6{,}72$	$+2{,}5_3$	$+7{,}1_8$	$<+1{,}3$	$<+1.2$

Одномерный ряд электронной плотности, построенный по формуле

$$p(y) = 144 + 4\{16{,}5 \cos 2y - 6{,}0 \cos 4y + 1{,}0_4 \cos 6y - 6{,}72 \cos 8y + \\ + 2{,}53 \cos 10y + 7{,}18 \cos 12y\},$$

изображен на рис. 7.

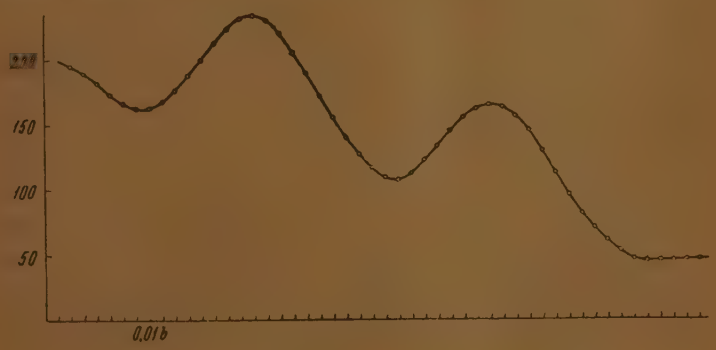


Рис. 7. Ряд электронной плотности на ось y

Ряд $p(y)$ должен был бы при идеальном разрешении иметь 4 максимума: в начале координат (атомы 9 и 10), далее максимум вдвое меньшей силы (группа CH_2) и максимумы от атомов 1 и 4, а затем 2 и 3 одинаковой силы с максимумом в начале координат. К сожалению, второй и третий максимумы слились в один.

Прежде всего определим координату правого максимума, соответствующего атомам 2 и 3. Для этой цели пользуемся анализом производ-

ной суммы ряда и вычисляем значения $-\frac{\partial p}{\partial y}$ для точек, близких к максимуму. Получаем:

y	$-\frac{\partial p}{\partial y}$
0,168	— 4,7
0,169	— 0,7
0,170	+ 2,7
0,172	+ 11,3

Интерполируя к $\frac{\partial p}{\partial y}=0$, находим

$$y_{\max}=0{,}1692 \text{ или } 2{,}37 \text{ Å}.$$

Какова точность этого результата? Исходя из 10%-ной точности определения интенсивностей 020, 040, 080 и 0120 и 20%-ной для 060 и 0100, находим возможную ошибку в $\frac{\partial p}{\partial y}$, равную 1,6, способом, указанным выше. Точность определения координаты максимума равна — 0,0005. Эта точность исключительно высока, однако она фиктивна, так как значительно бо́льшую роль играет обрыв ряда, т. е. влияние на $\frac{\partial p}{\partial y}$ не вошедших в ряд членов 14-го и более высоких порядков. Исходя из анализа выражений структурных факторов, мы приходим к заключению, что при самом большом варьировании Δ и Y F_{0140} должно быть >0, F_{0160} — пренебрежимо мало, и F_{0180} (которое не может быть измерено на медном излучении) как и F_{0140} — положительно. Атомно-температурный фактор наблюденных рефлексов будет иметь порядок 0,2. Поэтому влияние остальных рефлексов будет иметь порядок указанной ошибки опыта. В самом неблагоприятном случае отброшенные члены ряда добавят к $\frac{\partial p}{\partial y}$ —4—5 единиц. При этом, зная знак F_{14}, можно сказать, что этот сдвиг произойдет в сторону меньших значений y. Учитывая, что изменение $\frac{\partial p}{\partial y}$ на 4 единицы соответствует изменению в координате лишь на 0,001, мы можем окончательный результат определения координаты правого максимума записать так:

$$y=0{,}169-0{,}001\,.$$

Однако эта величина еще не является значением межатомного расстояния. Необходимо учесть, что перекрывание атомных функций сближает максимумы. Нужную поправку вводим следующим образом. Рассчитываем ряд $p(y)$ по значениям $F_{\text{теор.}}$, которые берем из таблицы в самом конце этого параграфа для точечной структуры, наиболее близкой к истинной (с учетом атомов водорода). Находим, что максимум ряда сдвигается влево по отношению к исходному значению на 0,0008. И для опытного ряда можно предположить смещение максимума из-за перекрывания атомных функций того же порядка. Тогда имеем окончательно

$$y=0{,}170-0{,}001,$$

т. е. 2,38 Å или меньше этой величины, но не более чем на 0,015 Å.

Найденная цифра указывает ширину бензольного ядра в аценафтене. Эта цифра значительно отличается от значения 2,44, которое должно

было бы получиться, если бы схема общепринятых межатомных расстояний Паулинга-Робертсона была справедлива.

Значение длины связи $CH_2 - CH_2$, к сожалению, не определяется непосредственно из одномерного ряда. Если верить существующим рецептам проведения структурного анализа, то эту величину нужно было бы определять методом проб и ошибок. В противоположность этому мнению, я полагаю, что метод проб и ошибок совершенно не пригоден для решения задач по установлению точных межатомных расстояний в органических соединениях. Невозможность проведения метода проб и ошибок вытекает из следующих фактов: 1) отсутствие сведений о расположении центра «электронного облака» водорода. Вполне очевидно, что центр атомной функции атома водорода, находящегося в химической связи, не совпадает с местонахождением ядра; 2) отсутствие сведений об анизотропии тепловых колебаний; 3) отсутствие сведений о величине атомно-температурного фактора для отражений от данной плоскости; 4) отсутствие сведений о возможном различии в распределении электронов атомов одного сорта, входящих в молекулу. На примере аценафтена эти положения иллюстрируются, как мы увидим, весьма ярко.

Итак, поставим перед собой задачу найти Y из значений F_{oko} методом проб и ошибок. Полагаем известным значение $\Delta = 1{,}185$ Å и пренебрегаем (как это всегда делается) атомами водорода. Так как речь идет об отражениях разного порядка от одной и той же плоскости, то значения f должны лежать на плавной кривой (в общем случае и это несправедливо). Беря за основу структурные амплитуды 020, 080 и 0120, подбираем к f-кривой для свободного атома множитель $e^{-B\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2}$ так, чтобы вне зависимости от Y опытные отношения $F_{020} : F_{080} : F_{0120}$ совпадали с расчетными. Это удается сделать только потому, что указанные F мало чувствительны к Y. Таким способом мы находим значение $B = 4{,}7$ Å^{-2}; следовательно, можем вычислить величины атомно-температурного фактора f.

K	$\sin\theta$	f_0	$f_0 e^{-B\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2}$	K	$\sin\theta$	f_0	$f_0 e^{-B\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2}$
2	0,110	5,0	4,87	10	0,550	1,95	0,08
4	0,220	3,82	3.48	12	0,660	1,82	0,76
6	0,330	2,85	2,30	14	0,770	1,70	0,53
8	0,440	2,30	1,58	16	0.880	1,65	0,36

При помощи этих значений мы рассчитали значения $\frac{1}{4}F$ для $\Delta = 1{,}185$ и разных значений Y, а именно 0,8; 0,85; 09, и 0,95 Å. Значения $\frac{1}{4}F$ были рассчитаны по формуле

$$\frac{1}{4}F = f\left\{2 + 4\cos\frac{1{,}185}{13{,}98}k + 4\cos 2\,\frac{1{,}185}{13{,}98}k + 2\cos\frac{Y}{13{,}98}k\right\}.$$

Получаем следующую таблицу.

k	$Y=0{,}8$	$Y=0{,}85$	$Y=0{,}9$	$Y=0{,}95$	Опыт	k	$Y=0{,}8$	$Y=0{,}85$	$Y=0{,}9$	$Y=0{,}95$	Опыт
2	+16,2	15,9	15,6	15,3	16,5	10	+1,26	1,51	1,85	2,26	2,5
4	−5,6	6,2	6,85	7,45	6,0	12	+6,9	7,1	7,7	8,1	7,2
6	+2,0	1,52	1,08	0,72	1,0	14	−0,62	0,98	1,71	1,3	1,8
8	−6,55	6,65	6,65	6,55	6,7	16	+0,12	0,18	0.18	0,12	1

Результат как будто очевиден: метод проб и ошибок приводит нас к наилучшему решению при $Y = 0{,}93$, т. е. расстоянию $CH_2—CH_2 = 1{,}86$ Å.

Этот результат был бы поразительным, если бы ... он был верен. Попытаемся, однако, учесть координаты центров атомной функции водорода. Расстояние между ядрами C и H равно 1,1; допустим, что центр атомной функции водорода лежит на расстоянии 0,9 Å от ядра углерода. Из геометрии молекулы следует, что центры водорода групп CH_2 будут проектироваться примерно в ту же точку, что углеродные атомы C_1 и C_4 и водород группы CH. Кроме этого, надо учесть два крайних водородных атома при C_2 и C_3. Если это сделать, то

$$\frac{1}{4}F = f_c\left[2 + 4\cos\frac{1{,}185}{13{,}98}k + 1\cdot\cos\frac{1{,}185}{13{,}98}k + 4\cos 2\frac{1{,}185}{13{,}98}k + \right.$$
$$\left. + \frac{2}{3}\cos\frac{2{,}37 + 0{,}9\,k\cos 30^\circ}{13{,}98}k + 2\cos\frac{Y}{13{,}98}k\right].$$

Новая таблица будет отличаться тем, что, независимо от Y (это, конечно, в первом приближении), ко всем значениям F будут прибавлены некоторые числа. Итак, имеем

k	$Y = 0{,}8$	$Y = 0{,}85$	$Y = 0{,}9$	$Y = 0{,}95$	Опыт
2	+15,5	+15,2	+14,9	+14,6	16,5
4	−5,6	−6,2	−6,85	−7,45	6,0
6	+1,08	+0,6	+0,16	−0,20	1,0
8	−6,2	−6,3	−6,3	−6,2	6,7
10	+1,89	+2,14	+2,48	+2,9	2,5
12	+7,5	+7,6	+8,3	+8,7	7,2

Мы видим, что картина резко изменилась. Правильное решение для Y находится между 0,8 и 0,85, т. е. $CH_2—CH_2$ лежит в пределах $1{,}60 \div 1{,}70$ Å.

Разница огромная и она достигнута только учетом расположения атомных функций водорода. Однако мы не имеем права рассматривать последние результаты как достоверные, так как расположение центров водорода было взято ad hoc.

Этим примером мы хотели лишь показать непригодность метода проб и ошибок для решения тонких структурных задач и несправедливость мнения, что в органических структурах, не учитывая атомов водорода и не зная характера тепловых колебаний, мы приближаемся к истине, подгоняя $F_{выч}$ к $F_{набл}$*.

Результаты, получаемые из рядов электронной плотности

Кроме ряда I, показанного в табл. 4, были построены еще ряд II (табл. 5) по рассчитанным значениям F, ряд III (табл. 6) — опытный ряд, включающий $\hat{F} < 0{,}03$, и ряд IV (табл. 7) с «температурной» поправкой $e^{-3\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\cdot 10^{-16}}$.

Сравнение этих рядов произведено в табл. 8.

* Это ошибочное положение усиленно развивается сейчас английскими и американскими авторами.

Таблица 8

I			II			III			IV		
Высота	x	y	Высота	x	y	Высота	x	y	Высота	x	y
10,6	9,7	0,3	11,3	9,6	0	10,8	9,8	0	7,5	9,6	0
7,0	6,4	4,4	7,0	6,5	4,4	6,7	6,4	4,5	5,0	6,5	4,5
9,0	$14,5_5$	3,8	8,7	14,7	3,8	8,7	$14,5_5$	$3,6_5$	6,9	14,6	3,8
8,6	10,6	8,3	9,2	10,2	8,3	8,2	10,5	8,3	6,4	10,5	8,3
5,8	10,0	15,8	6,2	10,1	16,1	5,8	10,1	16,1	4,1	10,2	16,2
5,6	18,4	15,8	5,8	18,0	15,8	5,5	18,0	15,8	4,1	18,3	16,2
6,0	6,0	19,7	6,8	5,8	19,7	6,3	6,3	19,7	4,4	6,3	19,7
9,2	24,0	19,7	8,5	24,0	19,7	8,8	22,0	20,0	нет	нет	
			8,4	20,3	20,7						
7,6	9,7	24,0	7,4	9,7	24,0	8,1	9,7	24,0	4,4	9,5	24,0
9,2	18,0	24,0	10,0	18,0	24,0	10,0	17,9	24,0	7,3	17,8	24,0

В табл. 8 высоты пиков даны в эл/Å^2, а координаты в сорокавосьмых долях периодов. Точность определения координат максимумов не больше 0,2 от величины интервалов (для первых трех рядов). В пределах этой точности все ряды приводят к одним и тем же результатам. Также в пределах ошибок опыта совпадают высоты максимумов. Небольшое систематическое завышение ряда II, построенного по расчетным F, может быть ликвидировано, если взять чуть более резко спадающую f-кривую.

Рассчитанный ряд построен для модели молекулы со значением $\Delta = 1,18_5$, найденным выше, и со значением $Y = 0,90$ Å. Прежде чем переходить к анализу табл. 8, остановимся на определении Y из рядов. Максимумы CH_2 не разрешились и в двумерном ряду. И все же можно пытаться определить Y, рассуждая следующим образом. На всех рядах I—III имеется «хребет» электронной плотности, идущий от максимума № 4 в том направлении, где должен лежать атом углерода метиленовой группы. Предположим, что значение Y есть наименьшее расстояние от плоскости симметрии до «хребта». Проверка этого предположения по ряду II дает прекрасные результаты (находим $Y = 0,90 \pm 0,02$). Из рядов I и III находим $Y = 0,82$. Таким образом, расстояние $CH_2 = CH_2$ в аценафтене следует полагать равным

$$1,64 \pm 0,04 \text{ Å}.$$

Собственно говоря, ряд теоретический (II) отличается от опытных только местом прохождения «хребта». В отношении же остальных максимумов табл. 8 позволяет вынести следующее утверждение: в пределах ошибок опыта истинная структура совпадает с последней моделью, принятой для вычисления F. Эта модель, которую надо рассматривать как окончательный результат опыта, показана на рис. 8.

Рис. 8. Межатомные расстояния в аценафтене

Остановимся на некоторых специфических искажениях рядов электронной плотности, которые при непонимании сущности анализа могут быть неправильно истолкованы. Рассмотрим два следующих искажения:

1) как у опытных, так и у теоретического рядов, высота максимума, лежащего на линии симметрии, больше высоты другого аналогичного максимума (№ 1 и № 4, а также № 9 и № 5);

2) x-координата максимума № 4 больше x-координаты максимума № 1; аналогично x-координата максимума № 5 больше координаты максимума № 9. Для молекул первого слоя эта разница составляет $\sim 0{,}75$, для молекул второго слоя 0,4.

Если бы не был построен теоретический ряд (II), то этим искажениям при расшифровке рядов был бы придан реальный характер. Первая из особенностей должна была бы трактоваться, как сгущение электронной плотности в атомах 9 и 10, а вторая — как искажение молекулы, вследствие которого атом 10 отклонился от прямой линии, соединяющей атомы 3 и 6. Однако все эти искажения имеются у теоретического ряда, значения F которого были рассчитаны из правильной модели. Следовательно, полученные искажения суть результат расчетной техники; но в то же время эти искажения у опытных рядов лежат вне пределов ошибок. В чем же дело? Противоречие разрешается следующим образом. При расчете F мы пользуемся f-кривой с температурной поправкой. Атомная функция $V(r) = \int f(s) \frac{\sin sr}{sr} ds$ представляет собой поэтому среднее во времени электронное распределение атома.

Атомная функция для атома углерода, вычисленная для f-кривой, обычно применяемая в структурном анализе органических соединений, показана на рис. 9. Мы видим, что «хвост» этой атомной функции даже на очень больших расстояниях от центра атома имеет существенное значение. Наложение этих «хвостов» является неизбежным эффектом.

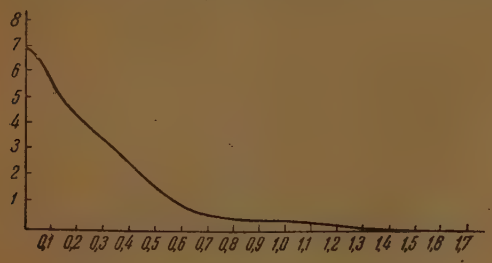


Рис. 9. Атомная функция углерода

Оба указанные выше искажения принадлежат к эффектам этого типа. Действительно, первое искажение объясняется тем, что атом 10 и атом 3 находятся в разных условиях окружения. К атому 10 подходит большее число хвостов, нежели к атому 3. Как показывают цифры табл. 8, различие в плотностях есть величина порядка 1 эл/Å^2. Рис. 9 показывает, что атомная функция не простирается далее 1,7 Å от атома. Если учесть расположение всех атомов в интересующей нас проекции, то станет очевидным, что к центральным атомам подходят по крайней мере по три лишних «хвоста» атомных функций. Это и дает лишние 1 эл/Å^2.

Совершенно аналогично объясняется искажение в координатах. Действительно, атом 10 будет оттягиваться к наружной стороне симметрично расположенными атомами 3 и 6. Вследствие неравномерного окружения атомами максимум сместится в сторону, где больше соседей.

Итак, указанные искажения являются расчетным эффектом. Но ведь в то же самое время они реальны, они имеются в наличии у опытных рядов и лежат вне пределов ошибок. Это значит лишь следующее: в неподвижной молекуле таких искажений нет, а у среднего во времени распределения электронной плотности колеблющейся молекулы эти искажения есть.

В случае аценафтена искажения в основном совпадают с искажениями, которые получаются, если полагать каждый из атомов в состоянии изотропного колебания.

Из сказанного вытекает следующее важное практическое правило. Если мы хотим найти изменения в распределении электронной плотности, возникающие благодаря химической связи, мы должны сравнить опытную картину с распределением плотности у системы, состоящей из свободных

атомов (теоретический ряд). Различия в этих картинах, выходящие за пределы ошибок, могут быть отнесены за счет химической связи.

В случае аценафтена сложность структуры мешает сделать выводы такого типа. Не представляет сомнения, что в структурах с меньшим числом параметров и при большем объеме и точности эксперимента могут быть получены сведения об изменениях электронной плотности, обязанных химической связи, а также анизотропии тепловых колебаний.

Выводы

Аценафтен кристаллизуется в пространственной группе $C_{2v}^2 = P_{cm}2$, с четырьмя молекулами в ячейке размером $a = 8{,}3$; $b = 13{,}98$; $c = 7{,}3$ Å. Структура состоит из двух слоев молекул, не связанных между собой симметрической операцией. Линия симметрии молекулы лежит на плоскости симметрии кристалла.

Молекула аценафтена плоская, расстояние между группами CH_2 равно $1{,}64 \pm 0{,}4$ Å, ширина бензольного ядра равна $2{,}35_5 \pm 0{,}01$ Å. Размеры в поперечном направлении определены менее точно; средние значения не отличаются от общепринятых.

Увеличение против нормальной одинарной С—С-связи следует объяснить значительным напряжением, существующим в молекуле. Уменьшение на 0,08 Å ширины бензольного ядра, видимо, также связано с этими напряжениями. Следует высказать предположение, что органическая молекула — система значительно более гибкая, чем это полагалось. Нормальные расстояния для одинарной, двойной и т. д. связей осуществляются, видимо, только у ненапряженных простейших структур. Кроме того, следует отметить, что структура нафталина установлена в отношении межатомных расстояний весьма неточно. Известно, что и в самом нафталине бензольные ядра лишь в первом приближении могут рассматриваться, как правильные шестиугольники со стороной 1,4 Å. Характер же этого искажения опытным путем еще не был определен.

Академия Наук СССР
Институт органической химии
Москва

Поступила
16.XII.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Hertel, Z. phys. Chem., 11, 5, 1930.
2. K. Banergee a. K. Sinha, Ind. J. Phys., 11, 21, 1937.
3. А. И. Китайгородский, Журн. физ. хим., 21, 1085, 1947.
4. А. И. Китайгородский, ИОХН, 278, 1948; ДАН, 58, 81, 1948.
5. А. И. Китайгородский, ИОНХ, 562, 1947.
6. А. И. Китайгородский, ИОХН, 587, 1946.
7. A. Booth, Proc. Roy. Soc., A 193, 310, 1948. Acta Crystall., No. 1—3, 1948; А. И. Китайгородский, ЖТФ, 17, 1003, 1947.
8. C. W. Bunn Trans. Far. Soc., 35, 482, 1939.

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ МОНОГИДРАТА ХЛОРИСТОГО БАРИЯ — $BaCl_2 \cdot H_2O$

Б. К. Вайнштейн и З. Г. Пинскер

Хлористый барий образует кристаллогидраты $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ и $BaCl_2 \cdot H_2O$. Структура безводного хлористого бария, исследованная рентгенографически Доллем и Клеммом [1], отнесена ими к типу хлористого свинца. Электронографически [2] была найдена другая модификация безводного хлористого бария, относящаяся к типу флюорита.

Безводный хлористый барий гигроскопичен и при нормальной температуре образует дигидрат $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Вырубовым [3] были установлены кристаллографические константы дигидрата, кристаллы которого относятся к моноклинной системе. Структура дигидрата установлена рентгенографически Иенсеном [4]. Она образована искаженными слоями, формула которых совпадает с формулой соединения. Ион бария окружен четырьмя хлорами и четырьмя частицами воды. Эти восемь частиц расположены приблизительно по вершинам куба. Четверка хлоров и барий лежат приблизительно в одной плоскости, которая является диагональной плоскостью куба. Нагревание дигидрата выше 42° С ведет к потере одной молекулы кристаллизационной воды и образованию моногидрата. Оставшаяся молекула прочно удерживается до 60° С.

Киршнеру [5] удалось получить отдельные кристаллы моногидрата. Для этого безводный $BaCl_2$ растворялся в абсолютном метиловом спирте и к раствору добавлялась вода. Выпадающие кристаллы моногидрата образуют длинные ромбические пластинки. Кристаллооптическое исследование показало, что кристаллы оптически положительны в направлении вытянутости пластинок; оптических осей в сходящемся свете обнаружить не удалось. Моногидрат гигроскопичен.

Кристаллографических данных, а также значения плотности моногидрата в литературе не имеется.

Экспериментальная техника

Получение электронограмм производилось на электронографе Института кристаллографии АН СССР, сконструированном З. Г. Пинскером. Общий вид прибора представлен на рис. 1. Основным материалом, из которого изготовлены главные части электронографа, является железо-армко, практически полностью изолирующее электронный пучок от посторонних магнитных влияний.

Горизонтальное расположение делает легкодоступным все части прибора и облегчает управление им. Катодная часть полностью подвижна. Наличие сильфона и двух ручек из изолирующего материала позволяет при наложенном высоком напряжении смещать нить вместе с колпачком внутри катодной части, что облегчает юстировку пучка.

В кристаллодержателе для передачи движений в вакуум применены конические шлифы, позволяющие осуществлять движения, необходимые как для съемки на прохождение, так и на отражение.

Смена препарата производится с пуском воздуха, смена пластинок — без порчи вакуума. Имеется возможность вводить в центральную камеру различные приспособления, как, например, печки для подогрева кристаллов, устройства для распыления и т. п.

Расстояние препарат—фотопластинка равно 685 мм. Обычно исследование производится с препаратом, находящимся в центральной камере. В приборе используются фотопластинки 13 × 18, что дает угловую расходимость дифрагированных лучей до 12°. При желании можно поместить кристаллодержатель во вторую камеру на расстоянии 250 мм, причем расхождение увеличивается до 60°, что позволяет осуществлять в том же приборе съемки с кикучи-линиями, исследования величины нулевого лауэвского максимума и т. п.

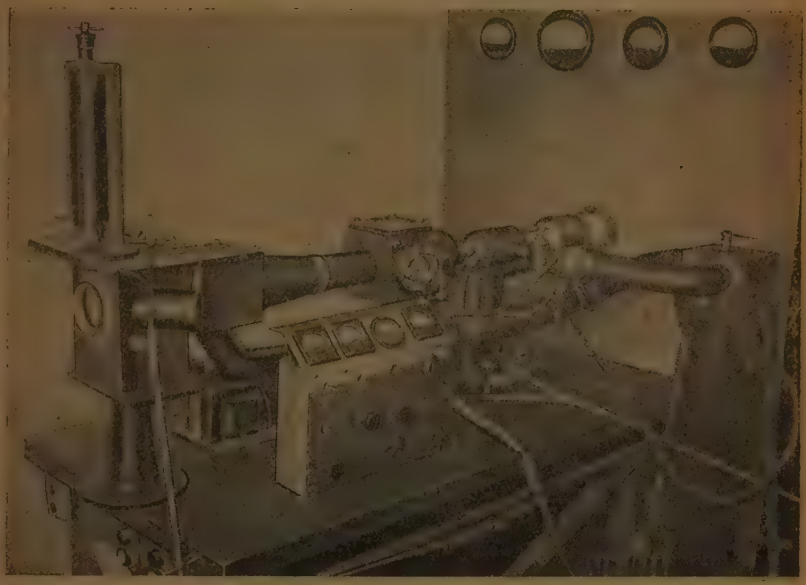


Рис. 1. Общий вид электронографа

Магнитная линза неподвижна. Максимальная оптическая сила ее такова, что на экране можно получить теневое электроннооптическое изображение с небольшим увеличением порядка 30—50. Такой «электронный микроскоп» позволяет судить о характере той части объекта которая дает интерференционное изображение.

Прибор имеет высокую разрешающую силу порядка 800.

Экспериментальные данные

Как уже было указано, областью существования моногидрата является интервал температур 42—60° С. Для проверки этого были получены изотермические кривые высушивания дигидрата $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Первая кривая (рис. 2) была получена при температуре высушивания 52—55°. Взвешивая тигель с навеской через определенные промежутки времени, можно по уменьшению веса пересчитать на проценты вес удалившейся кристаллизационной воды, принимая изменение веса при полном удалении одной молекулы кристаллизационной воды за 100%. Как видно из кривой, после 3—4 час. высушивания дигидрат целиком переходит в моногидрат (для навески ~3 г). Для полученного таким образом порошка моногидрата было проведено пикнометрическое измерение плотности в бензоле, которое дало значение 3,270.

Кривая высушивания при 140° показала полное удаление кристаллизационной воды менее чем через час.

В соответствии с проведенным испытанием препараты моногидрата готовились из водного раствора $BaCl_2$ (концентрация ~ 0,2%) высушиванием при температуре ~50° С. При этих условиях удалось добиться хорошей воспроизводимости электронограмм моногидрата, резко отличающихся от электронограмм кубического безводного $BaCl_2$ [2]. Препараты готовились нанесением одной-двух капель раствора на целлулоидную подложку.

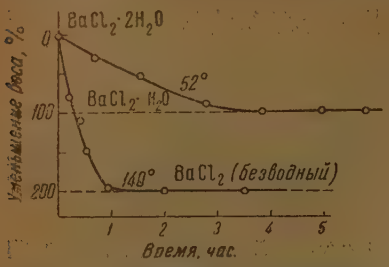


Рис. 2. Изотермы высушивания дигидрата хлористого бария

От моногидрата были получены различные типы электронограмм, причем структура обнаружила чрезвычайную склонность к кристаллизации на подкладке плоскостью {001}, что весьма благоприятно для получения электронограмм «косых текстур», являющихся ценным материалом для расшифровки структуры, поскольку они дают почти полное разделение всех отражений.

На рис. 3 представлена электронограмма моногидрата. В случае перпендикулярного падения пучка на пленку на электронограмме присутствуют лишь (hko)-рефлексы. Кроме «монокристалла», дающего точечные отражения, на пленке присутствует текстурированный поликристалл, дающий кольца, проходящие через соответствующие (hko)-рефлексы. Наличие колец обычно может служить свидетельством пространственной диффракции, так как двухмерная диффракция от поликристалла не наблюдалась. Полный контроль трехмерности диффракции легко осуществить по электронограммам косых текстур, получающимся при съемке текстурированного поликристалла под углом к пучку.

Квадратное расположение рефлексов на электронограмме рис. 3 отвечает тетрагональной симметрии диффракционной картины. Однако эта симметрия является псевдосимметрией, обусловленной наличием на пленке правильных сростков кристалликов моногидрата под прямым углом. На рис. 4 воспроизведена электронограмма, свидетельствующая о том, что истинная симметрия моногидрата — ромбическая. Если эту электронограмму повернуть на 90° и совместить с первоначальным положением, то получится картина, точно воспроизводящая псевдотетрагональные электронограммы. На рис. 5 дана электронограмма типа косой текстуры.

Элементарная ячейка и пространственная группа

По точечным электронограммам были определены периоды a и b ромбической ячейки, период c был найден по снимкам косых текстур [6] с использованием формулы

$$c = \frac{nd_{(hko)}}{\sqrt{\left(\frac{r_n}{b}\right)^2 - 1}}.$$

Моногидрат хлористого бария обладает ромбической элементарной ячейкой со следующими периодами

$$a = 4{,}51 \pm 0{,}01 \text{Å},$$

$$b = 9{,}02 \pm 0{,}02 \text{Å},$$

Рис. 3. Электронограмма от правильных сростков ромбических кристаллов моногидрата $BaCl_2.H_2O$ под прямым углом. Кроме крупного кристаллика, дающего точечные рефлексы, на пленке присутствует текстурированный поликристалл

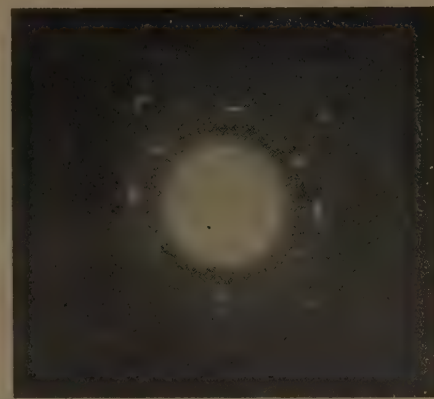


Рис. 4. Точечная электронограмма моногидрата $BaCl_2.H_2O$

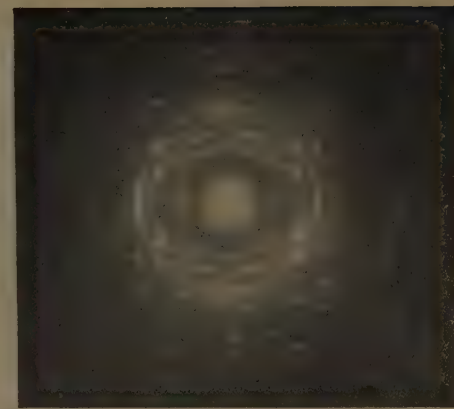


Рис. 5. Электронограмма типа косой текстуры моногидрата $BaCl_2.H_2O$

$$c = 11{,}28 \pm 0{,}03 \text{Å},$$

$$a : b : c = 0{,}5000 : 1 : 1{,}2501.$$

Проекция ячейки на плоскость xy является прямоугольником, одна из сторон которого ровно вдвое больше другой, что приводит к появлению правильной квадратной сетки рефлексов на точечных электронограммах от двойников.

Число молекул в элементарной ячейке равно

$$Z = \frac{4{,}51 \cdot 9{,}02 \cdot 11{,}98 \cdot 3{,}270}{226{,}3 \cdot 1{,}65} = 4{,}02 \approx 4.$$

На рис. 6 представлена схема индицирования одного квадранта точечной электронограммы. Присутствуют лишь те (hko)-рефлексы, для которых $h + k = 2n$. На электронограммах косых текстур присутствуют все (okl)- и (hkl)-рефлексы. Относительно (hol)-рефлексов нельзя сделать никаких выводов, так как ввиду соотношения $b = 2a$ рефлексы (hol) и $(02kl)$ совпадают. По электронограммам поликристалла можно установить, что (ool)-рефлексы присутствуют лишь при $l = 2n$. Наличие всех (hkl)-рефлексов указывает на то, что структура не является ни базо-, ни объемноцентрированной. Погашения (hko) при $h + k \neq 2n$ указывают на клиноплоскость скольжения n. Следовательно, пространственную группу следует выбирать из P-групп, имеющих плоскость n, с которых не получается дополнительных погашений за исключением, может быть, лишь (hol)-рефлексов. Эти группы следующие:

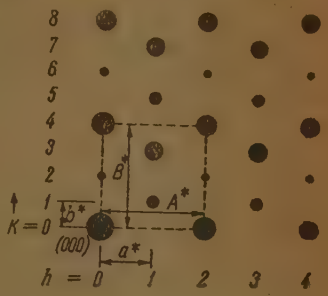


Рис. 6. Схема индицирования точечной электронограммы моногидрата

$$C_{2v}^{6} - P\,2an$$

$$C_{2v}^{7} - P\,2mn$$

$$D_{2h}^{7} - P\,man$$

$$D_{2h}^{13} - P\,mmn$$

$$D_{2h}^{16} - P\,mcn$$

Однако из перечисленных групп лишь в одной — D_{2h}^{16} получаются наблюдаемые погашения $(ool)\,l \neq 2n$, которые принадлежат к семейству (hol) $l \neq 2n$. В других группах такие погашения для (ool)-рефлексов не имеют места. Таким образом, наиболее вероятной пространственной группой структуры моногидрата $BaCl_2 \cdot H_2O$ является D_{2h}^{16}.

Периодичность в обратной решетке

Ввиду малости длины волны λ и соответственно очень большого радиуса диффракционной сферы, вырождающейся в плоскость, электронографическая диффракционная картина представляет собой плоское сечение обратной решетки кристалла в масштабе $L\lambda$ (L — расстояние объект — фотопластинка).

Это обстоятельство облегчает индицирование электронограмм и позволяет иногда находить интересные закономерности в распределении веса узлов обратной решетки.

На электронограммах моногидрата обращает на себя внимание периодичность в распределении веса узлов.

На схеме рис. 6 пунктиром обведен квадрат, повторением которого образована вся (hko) - плоскость обратной решетки. Характер распределения интенсивности внутри каждого квадрата сохраняется, но интенсивность вообще падает с удалением от узла (ooo).

Интенсивность рефлекса электронограммы дается формулой

$$I = kHd^2 \left(\sum_i f_i e^{2\pi i (\bar{r}\bar{H})} \right)^2,$$

где H — фактор повторяемости, d — межплоскостное расстояние, f — атомный фактор для электронов.

Можно предположить, что повторяемость в весе узлов есть просто повторяемость структур-фактора, а общее падение с удалением от узла (ooo) связано со спаданием атомного фактора f и уменьшением d. Это предположение оправдывается вычислением.

Величины

$$\left(\sum_i e^{2\pi i (\bar{r}\bar{H})} \right)^2 = I' = \frac{I}{kHd^2 f^2}$$

для моногидрата дают повторяющийся ряд значений при определенных h и k индексах. В высокосимметричных структурах без параметров структур-фактор всегда повторяется через определенные значения индексов. В соответствии с этим обратная решетка таких структур, вес узлов которой будет очищен от всех других факторов интенсивности, в том числе и от атомного фактора, будет строго периодичным трехмерным телом, узлы которого расположены на трансляциях a^*, b^*, c^*, а вес узлов повторяется через A^*, B^*, C^*, т. е. обратная решетка имеет «ячейку» повторяемости с «периодами» A^*, B^*, C^* и «базисом» a^*, b^*, c^*.

Естественно, что периодичность в обратной решетке определенным образом связана с характером атомной решетки.

Пусть в общем виде удовлетворяется требование периодичности в каком-либо направлении, что означает регулярную повторяемость очищенного веса узла через p трансляций a^*, т. е. $A^* = pa^*$.

Это значит, что

$$\left[\sum_i \exp 2\pi i \left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right) \right]^2 = \left[\sum_i \exp 2\pi i \left(\frac{(h+p)x}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right) \right]^2$$

или

$$\sum_i \exp 2\pi i \left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right) = \pm \sum_i \exp 2\pi i \left(\frac{(h+p)x}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right).$$

Это уравнение, содержащее с обеих сторон столько слагаемых, сколько в ячейке атомов, выполняется для любого узла обратной решетки, т. е. мы можем написать j таких уравнений, причем взять j заведомо больше i. Такая система уравнений удовлетворяется только при тождественном равенстве входящих в них слагаемых

$$\exp 2\pi i \left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right) = \pm \exp 2\pi i \left(\frac{(h+p)x}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right)$$

(Возможное изменение знака связано лишь со сдвигом фазы на π.)

Из равенства функций следует равенство аргументов с точностью до $2\pi in$ (n — целое число)

$$2\pi i \left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right) = 2\pi i \left(\frac{(h+p)x}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right) + 2\pi in,$$

откуда имеем

$$x = n\frac{a}{p}.$$

Этот результат означает, что в направлении оси x атомы могут располагаться только на $\frac{1}{p}$ - долях трансляции a, т. е., что если $A^* = pa^*$, то расстояния между атомами измеряются промежутками $\frac{a}{p}$.

Если атомы немного отходят от этих положений, то повторяемость будет приблизительно соблюдаться при небольших порядках и теряться при дальнейших порядках отражения, поскольку последние чувствительнее к изменению параметров входящих в решетку атомов.

Применяя полученный результат к моногидрату $BaCl_2 \cdot H_2O$, находим периодичность в двух направлениях A^* и B^* (см. рис. 6). Соответствующие возможные расстояния между атомами в решетке — 2,26 Å в направлении осей x и y. (Например, $A^* = 2a^*$, соответствующее расстоянию, равному $\frac{a}{2} = \frac{4,51}{2} = 2,26$ Å.) Таким образом, в проекции ячейки моногидрата на плоскостях xy атомы расположены в узлах квадратной сетки с периодом 2,26 Å, или, быть может, немного отходят от этих положений.

Синтез Паттерсона и синтез Фурье

Как было показано нами [7], широко распространенный в рентгеноструктурном анализе метод построения Фурье-проекций применим и в электронографии. Однако в последнем случае полученная картина отвечает не распределению электронной плотности кристалла, а распределению потенциала кристаллической решетки, максимумы которого совпадают с центрами тяжести атомов. Построение функции Паттерсона дает векторную диаграмму межатомных расстояний.

Был построен синтез Паттерсона для проекции структуры на плоскость xy. Значения интенсивностей получены визуальной оценкой по девятибалльной шкале.

Межатомные расстояния оказались таковы, что x-координаты атомов отличаются друг от друга, как это было найдено ранее, на промежуток 2,26 Å, и приблизительно на такой же промежуток отличаются y-координаты.

Наличие в ячейке тяжелых атомов бария позволяет в первом приближении пренебречь всеми остальными атомами. В ячейке имеются две пары Ba, образующие каждая на проекции ромб, как это следует из условия центрирования проекции ячейки. Первый по силе максимум диаграммы Паттерсона дал величину и направление сдвига этих ромбов — 0,27 по оси b.

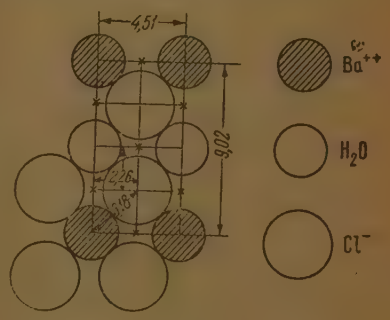


Рис. 7. Один слой структуры моногидрата

Высота ячейки 11,28 Å при радиусе самой крупной частицы Cl = 1,81 Å дает основание полагать, что частицы расположены в четыре слоя. Один слой изображен на рис. 7. Как видно из рисунка, частицы занимают «разрешенные» положения в узлах квадратной сетки с периодом 2,26 Å.

Плоским окружением Ba является квадрат из анионов Cl. При таком расположении суммы радиусов частиц хорошо согласуются с периодами a и b ячейки. Формула слоя совпадает с формулой соединения — $BaCl_2 \cdot H_2O$.

Слои наложены друг на друга так, что барий второго слоя центрирует (в проекции) барий первого слоя; аналогичное положение имеет место в четвертом и третьем слоях.

Каждая пара слоев сдвинута относительно друг друга вдоль оси b на расстояние 0,27 b.

Интенсивности $(hk0)$-рефлексов, рассчитанные для такой модели, удовлетворительно совпали с наблюдаемыми значениями.

На рис. 8 представлен синтез Фурье, дающий относительные значения проекции потенциала решетки на плоскость ab. Под сильными максимумами 64 скрываются Ba и Cl_{II}, под максимумами 23—Cl_I и H_2O. Высшая точка максимумов отвечает, очевидно, центру тяжести более тяжелого атома, что непосредственно дает y-параметры Ba и Cl_I (структура не имеет x-параметров). Начало координат пространственной группы D_{2h}^{16} помечено на рис. 8 крестиком.

Рис. 8. Синтез Фурье для структуры моногидрата (проекция на плоскость xy)

Очевидно, что, поскольку максимумы имеют небольшую асимметрию по оси y, y-координаты Cl_{II} и H_2O незначительно отличаются от соответствующих координат Ba и Cl_I. Уточнение этих значений было произведено путем просчета интенсивностей $(hk0)$-рефлексов при незначительных сдвигах этих частиц по оси y. Таким образом, методом гармонического анализа была найдена проекция структуры моногидрата на плоскость xy. Нахождение z-параметров было проведено методом проб и ошибок.

Пространственное размещение атомов

Уточнение модели, описанной выше, сводится к уточнению положения атомов в слое, изображенном на рис. 7, по высоте. Размещение атомов по высоте облегчается следующим обстоятельством: почти для всех наиболее сильных рефлексов электронограмм $h + k + l = 2n$, что указывает на то, что в решетке имеет место какая-то объемная центрированность или небольшие отклонения атомов от объемноцентрирующих положений. Из характера наложения слоев следует, что решетка Ba приблизительно центрируется решеткой Cl_{II}, а решетка Cl_I центрируется частицами воды. Для определения z-параметров было использовано около 100 значений интенсивностей (hkl)-рефлексов электронограммы косой текстуры.

Сначала были просчитаны интенсивности при изменении z-параметра Ba, который ввиду своего большого атомного номера играет определяющую роль в величине структур-фактора. На рис. 9 приведены параметрические кривые для Ba. По оси абсцисс отложены значения параметра, по оси ординат — процентное отклонение теоретической структурной амплитуды от экспериментальной

$$\Delta = \frac{\Phi_{теор} - \Phi_{эксп}}{\Phi_{эксп}} \cdot 100.$$

Для z_{Ba} выбрано значение, равное 0,18.

Большой радиус ионов Cl не позволяет давать им сильные смещения по вертикали. Наилучшее совпадение экспериментальных и вычисленных значений интенсивностей рефлексов получается при $z_{Cl_I} = -0{,}12$ и $z_{Cl_{II}} = -0{,}11$.

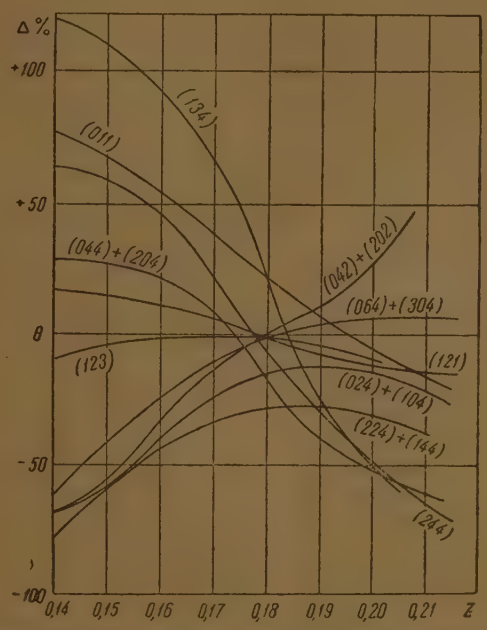


Рис. 9. Параметрические кривые для определения z_{Ba}

Частица воды, обладающая радиусом 1,38 Å, близким к радиусу катиона Ba (1,43 Å), была помещена в единственно возможное место с параметром z_{H_2O}, равным параметру z_{Ba}.

В табл. 1 дано сопоставление экспериментальных и вычисленных интенсивностей для электронограмм типа косых текстур. Для налагающихся (hol)- и $(02kl)$-рефлексов дана сумма теоретических значений.

Описание структуры моногидрата хлористого бария $BaCl_2 \cdot H_2O$

Найденное расположение атомов описывается следующим образом. Моногидрат $BaCl_2 \cdot H_2O$ имеет ромбическую элементарную ячейку с периодами $a = 4{,}51$ Å, $b = 9{,}02$ Å, $c = 11 \cdot 28$ Å.

Пространственная группа L_{2h}^{16}. Все атомы занимают положение (c)

$$^1/_4, y, z;\ ^1/_4, ^1/_2 - y, ^1/_2 + z;\ ^3/_4, ^1/_2 + y, ^1/_2 - z;\ ^3/_4, \bar{y}, \bar{z}$$

Значение параметров

Ba	$x = 1/4$	$y = 0.115 \pm 0{,}005$	$z = 0{,}18 \pm 0{,}01$
H_2O	$x = 1/4$	$y = 0.61 \pm 0{,}01$	$z = 0{,}18 \pm 0{,}01$
Cl_I	$x = 1/4$	$y = 0{,}11 \pm 0{,}01$	$z = -0.12 \pm 0{,}01$
Cl_{II}	$x = 1/4$	$y = 0{,}645 \pm 0{,}01$	$z = -0{,}11 \pm 0{,}01$

Таблица 1

Сопоставление экспериментальных и теоретически вычисленных интенсивностей для моногидрата $BaCl_2 \cdot H_2O$

$l=0$			$l=1$			$l=2$			$l=3$			$l=4$		
$(hk0)$	$I_{эксп.}$	$I_{теор.}$	$(hk1)$	$I_{эксп.}$	$I_{теор.}$	$(hk2)$	$I_{эксп.}$	$I_{теор.}$	$(hk3)$	$I_{эксп.}$	$I_{теор.}$	$(hk4)$	$I_{эксп.}$	$I_{теор.}$
(020)	2	3,4	(011)	18	22	(002)	70	80	(023)	36	31	(004)	36	35
(110)	18	22	(021)	18	10	(012)	8	11,1	(113)	18	2,9	(104)	36	25
(130)	70	31	(111)	11	18	(022)	5	4,45	(123)	100	90	(024)		
(040)	100	100	(121)	100	110	(102)			(033)	2	1,5	(124)	2	0,3
(200)			(031)	0	0,2	(112)	8	11,7	(133)	0	2,1	(034)	11	1,9
(220)	1	0,31	(131)	8	6,5	(122)	2	2,1	(043)	1	0	(134)	2	1,5
(150)	1	0,2	(041)	11	2,2	(032)	0	0,4	(213)	8	6,7	(204)	18	9,5
(240)	70	23	(211)	1	1,0	(132)	18	11,1	(223)	18	11,4	(044)		
(060)	1	1,1	(221)	8	3,2	(042)	11	6,7	(143)			(214)	11	4
(310)	1	0,53	(141)			(202)			(053)	5	4	(144)	36	21
(330)	2	2,04	(051)	8	2,4	(212)	1	0,85	(233)			(224)		
(260)	1	0,37	(231)			(222)	1	0,12	(153)	8	1,95	(234)	8	1,3
(170)	5	2,2	(151)	2	3	(142)			(243)	1	0	(054)		
(350)	0	0,01	(241)	1	1,2	(052)	1	1,27	(063)	1	0,9	(154)	0	0,3
(400)	5	3,5	(061)	1	0,3	(232)			(313)	1	0,2	(244)	5	3,2
(080)			(311)	1	0,5	(152)	1	0,45	(323)	8	10,6	(304)	5	2,3
(420)	0	0,03	(321)	8	7	(242)	11	1,8	(163)			(064)		
(280)	5	4,6	(161)			(062)	1	0,54	(253)	2	2,4	(314)	0	0
(440)			(251)	2	1,4	(302)			(333)	0	0,24	(324)	2	1,4
(480)	1	1,45	(331)	0	0,8	(312)	0	0,4	(073)	0	0	(164)		
(190)	0	0,06	(071)	0	0,1	(322)	2	1,28				(254)	0	0
						(162)								

На рис. 9 представлена структура $BaCl_2 \cdot H_2O$ в трех проекциях, причем частицы изображены в соответствующем масштабе.

Рассматривая этот рисунок, можно заметить, что два слоя вследствие сближения атомов бария соединяются в один пакет, и структура приобретает некоторую слоистость.

Один слой представлен на рис. 7. Барий здесь лежит не точно в плоскости квадрата хлоров (квадрат также немного искажен), а приподнят над ним. Чтобы получился пакет, нужно воздействовать на этот слой клиноплоскостью n, которая лежит немного выше слоя. Частицы наложенного слоя попадают в места, помеченные крестиками на рис. 7. В наложенном слое атомы бария находятся ниже плоскости квадрата хлоров (аналогичное положение занимают частицы H_2O). Таким образом, в пакете барий и вода находятся ближе к его середине, чем ионы хлора. Над этим пакетом имеется второй такой же, соединенный с первым операцией скользящего отражения в плоскости c. Если посмотреть на пакет по направлению оси b, то будет видно, что сблизившиеся барий и вода образуют зигзагообразные цепочки $Ba—H_2O—Ba—H_2O$, причем угол $Ba—H_2O—Ba$ равен 109°. Одно звено такой цепочки ясно видно на xz-проекции структуры на рис. 10. Можно сделать весьма вероятное заключение, что отрицательные вершины тетраэдрической молекулы H_2O обращены к ионам Ba^{++}, так как угол как раз равен тетраэдрическому. Положительные концы молекулы обращены к квадрату из хлоров, но не точно к определенной паре. Таким образом, можно считать, что в данной структуре частица воды связана прочнее с катионом.

Таблица 2

Расстояние между ближайшими частицами в структуре моногидрата $BaCl_2 \cdot H_2O$

Найденные расстояния		Сумма радиусов
$Ba—Cl_I$	3,14 Å (два)	3,24 Å
	3,34 Å	
	3,38 Å	
$Ba—Cl_{II}$	3,21 Å (два)	
	3,32 Å	
$Ba—H_2O$	2,76 Å	2,81 Å
$Cl_I—Cl_{II}$	3,67 Å	3,62 Å
$Cl_I—H_2O$	3,14 Å	3,20 Å
	3,42 Å (два)	
$Cl_{II}—H_2O$	3,25 Å	
	3,27 Å	
	3,28 Å (два)	

Такое приближение частицы воды к иону бария не позволяет последнему создать вокруг себя полиэдр из Cl с координационным числом 8, как это имеет место в безводном хлористом барии. К. ч. относительно Cl понижается до семи, однако полное к. ч. равно 9, так как следует учитывать частицы H_2O.

На рис. 11 изображен координационный полиэдр Cl вокруг Ba^{++}, а также расположение частиц воды.

Этот полиэдр представляет собой комбинацию полуоктаэдра с треугольной призмой. Та грань призмы, которая прикрыта полуоктаэдром, является квадратом: четверка хлоров, как и в структуре дигидрата, почти плоско окружает барий. Барий находится приблизительно на одинаковых

расстояниях от всех вершин, но немного дальше от вершины полуоктаэдра.

В табл. 2 даны расстояния между ближайшими частицами в структуре.

Таким образом, структуру можно представить как укладку семивершинников, половина которых заполнена барием, а другая половина — водой. Для выполнения пространства без промежутков слои этих полиэдров должны быть переложены слоями пустых тетраэдров.

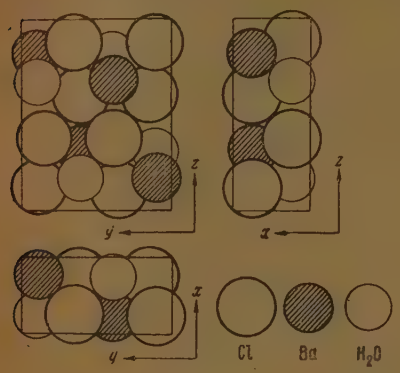


Рис. 10. Структура моногидрата $BaCl_2.H_2O$ в трех проекциях

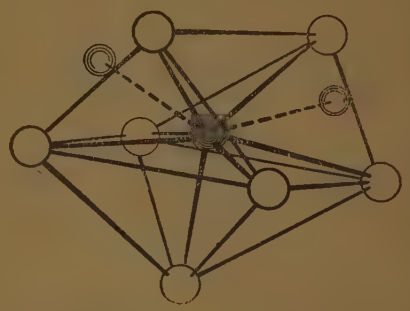


Рис. 11. Координационный полиэдр Cl вокруг Ba

Семивершинники указанного вида были известны и ранее. Они даны Н. В. Беловым [8] для структур $PdCl_2$, желтой модификации TlJ и некоторых других.

Укладка частиц в структуре моногидрата позволяет объяснить наблюдаемые макросвойства. Наличие плоских пакетов придает структуре слоистый характер. Становится понятной большая склонность моногидрата кристаллизоваться плоскостью {001} параллельно подкладке.

Другое свойство — давать перпендикулярные сростки — легко объяснимо квадратным расположением хлоров. Очевидно, здесь имеет место либо двойникование по плоскости {120}, являющейся диагональю квадрата, либо срастание плоскостей {100} и {010}. Расположение хлоров объясняет также соотношение между периодами a и b : $b = 2a$.

Выводы

Электронографический метод применен к исследованию моногидрата хлористого бария $BaCl_2 \cdot H_2O$. Электронограммы, полученные от монокристалла, текстурированного поликристалла и поликристалла этого соединения, послужили вполне достаточным экспериментальным материалом для расшифровки структуры. Была определена ромбическая элементарная ячейка и пространственная группа. Методами гармонического анализа, а также проб и ошибок, были найдены координаты атомов. Расшифровка ромбической структуры моногидрата $BaCl_2 \cdot H_2O$, обладающей восемью параметрами, показывает полную применимость электронографического анализа к расшифровке не только сравнительно простых структур без параметров, как это имело место ранее, но и более сложных структур.

Академия Наук СССР
Институт кристаллографии
Москва

Поступила
3.XII.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Doll, W. Klemm, Z. anorg. allg. Chemie. **241**, 239, 1939.
2. Б. К. Вайнштейн, ДАН, LX, 1169, 1948.
3. Г. Н. Вырубов, Bl. Soc, Min., **9**, 265, 1886.
4. A. T. Yensen, Det. Kgl. Danske Videnskabernes selskab. Mat.-Fys. med., **23**, Nr. 3, 1945.
5. A. Kirschner, Z. phys. Chemie, **76**, 174, 1911.
6. З. Г. Пинскер, Журн. физ. хим., **15**, 559, 1941.
7. Б. К. Вайнштейн и З. Г. Пинскер, ДАН, **LXIII**, №1, 49, 1949.
8. Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов и металлических фаз, Изд. АН СССР, 1947.

ПАРАХОР И СТРУКТУРА АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

Б. А. Арбузов и Л. М. Гужавина

В кратком сообщении [1] нами были приведены данные о парахорах 19 алифатических аминов и сделано сравнение экспериментально найденных значений парахоров с парахорами, вычисленными по методу групповых значений.

Основное внимание было обращено на особенности строения вторичных и третичных аминов, связанные с расположением алкильных цепей.

Метод групповых значений для вычисления теоретических величин парахоров аминов дал хорошее совпадение вычисленных и экспериментально найденных величин парахоров и позволил показать, что у третичных аминов с длинными алкильными радикалами за γ-углеродным атомом цепи лишь две из трех цепей располагаются параллельно друг другу.

Вопрос об ассоциации алифатических аминов нами в кратком сообщении не обсуждался.

С целью избежать поправок на ассоциацию различных аминов групповые значения первично-аминной и вторично-аминной групп нами были выведены из экспериментально найденных значений парахоров метиламина и диметиламина. Таким образом, поправки, обусловленные ассоциацией аминов, входили в групповое значение (C) — NH_2 и (C) — NH —(C)-групп и не могли в заметной мере влиять на те выводы о взаимном расположении алкильных цепей, которые можно было сделать на основании изучения парахоров аминов. Для проверки существования тех особенностей в структуре (изгибание цепей, их параллельность), которые были обнаружены у алифатических аминов, также и в случае аминов ароматического ряда, а равным образом и поправок, обусловливаемых бензольным ядром (поправки на *o*-, *m*- и *p*-заместители, поправки на взаимодействие боковой цепи с бензольным ядром), нами было предпринято изучение парахоров ароматических аминов.

Вопрос о расположении алкильных цепей у третичных жирноароматических аминов в литературе не обсуждался.

Гиблинг [2] вывел стандартные значения групп:

$C_6H_5(N) = 190{,}0$; $(C)C_6H_4(N) = 174{,}6$, исходя из групповых значений $C_6H_5(C) = 190{,}2$ и $(C)C_6H_4(C) = 174{,}8$ и считая, что присоединение азота к бензольному кольцу вызывает поправку — 2,4 вместо — 2,2 для углерода, присоединенного к бензольному ядру. Значение $C_6H_5(C) = 190{,}2$ было выведено им из парахора толуола, равного 246,0.

Как и в случае алифатических аминов, нами и для ароматических аминов брались стандартные значения первичной и вторичной аминогрупп, выведенные из экспериментальных значений парахоров метиламина и диметиламина, т. е. с включенной в них поправкой на ассоциацию, чтобы отчетливее выявить другие особенности строения ароматических аминов, о которых упоминалось выше.

Из последних данных Фогеля [3] о парахоре толуола (245,4) нами было выведено групповое значение $C_6H_5(C) = 189{,}6$, откуда групповое значение $C_6H_5(N) = 189{,}4$.

Из экспериментально найденного нами значения (P) анилина 234,0, принимая $C_6H_5(N) = 189{,}4$, нами было вычислено групповое значение $(C)NH_2$, связанной с бензольным кольцом, равным 44,1. Это значение

близко к стандартному значению группы $(C)NH_2 = 44,5$ в алифатических аминах. Последнее значение и было принято нами для последующих вычислений парахоров первичных ароматических аминов.

Таблица 1

Амин	Стандартные значения	Поправка расширения	$[P]_{выч.}$	$[P]_{набл.}$	Расхожд. в %	Поправки
1. Анилин . . .	233,5	0,5	234,0	234,0	0	0
2. Метиланилин	273,3	0,7	274,0	272,8	—0,4	α — 1,0
3. Этиланилин .	310,5	0,9	311,4	310,4*	—0,3	αβ — 3,4
4. Пропиланилин	347,4	1,2	348,6	347,6	—0,3	αβγ — 6,3
5. Бутиланилин	385,3	1,4	386,7	385,8	—0,2	αβγδ — 8,2
6. Октиланилин	544,5	3,0	547,5	543,0	—0,9	αβγδ — 8,2
7. Диметиланилин	310,8	0,9	311,7	311,3	—0,1	2α — 2,0
8. Метилэтиланилин	348,0	1,2	349,2	348,3	—0,2	2αβ — 4,4
9. Диэтиланилин	385,2	1,5	386,0	386,0	—0,2	2α 2β — 6,8
10. Диоктиланилин	844,4	7,1	851,5	853,8	+0,3	2 (αβγδ) 4 ‖ —25,2
11. Дицетиланилин	1463,6	22,1	1485,7	1481,1**	—0,3	2 (αβγδ)12 ‖ —42,8
12. *o*-толуидин .	271,0	0,7	271,7	270,8	—0,3	орто — 2,7
13. *m*-толуидин .	272,0	0,7	272,7	269,3	—1,3	мета — 1,7
14. *p*-толуидин .	271,5	0,7	272,2	272,1*	0	пара — 2,2
15. *o* диэтилтолуидин	422,3	1,7	424,0	422,6	—0,3	2 α 2 β — 9,5 орто
16. *o*-анизидин .	290,6	0,8	291,4	289,6	—0,6	Ph —O —C — 4,2 орто

* Данные Мумфорда и Филлипса [4].
** Парахор определен в 2,0 % (мол.) бензольном растворе.

Группировка $(C)C_6H_4(N)$, выведенная из значения $(C)C_6H_5(N) = 189,4$ $(189,4 - 15,4 = 174,0)$, была принята нами равной 174,0.

Для вторично-аминной группы и третично-аминной группы нами были приняты те же групповые значения, как и для жирных аминов $(C)NH(C) = 29,7$ и $(C) - \underset{\underset{(C)}{|}}{N} - (C) = 13,0$. При рассмотрении стандартных значений парахоров последовательных членов гомологического ряда, начиная от анилина до бутиланилина, нами было обнаружено, что разница в них на группу CH_2 при переходе от члена к члену не постоянна и отклоняется от своего нормального значения 39,6 для группы $(C)CH_2(N)$ и 39,8 для $(C) - CH_2 - (C)$:

$P_{набл.}$	234,0	272,8	310,4*	347,6	385,0
Поправка расширения	0,5	0,7	0,9	1,2	1,5
Стандартные значения	233,5	272,1	309,5	346,4	384,3

Откуда отклонения от нормального группового значения CH_2 будут

$$C_6H_5N - \overset{\alpha}{C} - \overset{\beta}{C} - \overset{\gamma}{C} - \overset{\delta}{C} -$$
$$-1,0 \quad -2,4 \quad -2,9 \quad -1,9$$
$$-8,2$$

Эти поправки на взаимодействие цепи при азоте с бензольным кольцом и принимались нами при расчете теоретических значений парахоров. Для замещенных в ядре аминов нами принимались во внимание поправки на орто-, мета- и пара-положение — 2,7; — 1,7; — 2,2 соответственно [5].

Для случая с *о*-анизидином взята поправка (—1,5) на α-углерод, присоединенный к бензольному ядру через кислород [5].

Нами были измерены парахоры 14 ароматических аминов и вычислены по методу групповых значений парахоры 16 аминов. Результаты измерений парахоров и вычисления их с указанием примененных поправок приведены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, для ароматических аминов (за исключением *m*-толуидина и октиланилина) имеет место хорошее совпадение вычисленных и наблюденных величин парахоров.

Для *m*-толуидина расхождение достигает 1,3%. Нами был определен парахор для двух образцов *m*-толуидина. В обоих случаях были получены близкие значения парахора. В литературе имеется определение парахора для *m*-толуидина Бейлера, Хелла и Эрвина [6] для 25° $[P] = 269,4$, что весьма близко к найденной нами величине $[P] = 269,3$.

Причину такого расхождения следует считать невыясненной.

Особый интерес представляют данные парахоров диоктиланилина и дицетиланилина с точки зрения взаимного расположения двух цепей углеводородных радикалов.

Как и у третичных алифатических аминов, здесь существовало две возможности расположения алкильных цепей: с одной стороны, можно было предположить, что обе цепи располагаются по отношению друг к другу параллельно и их взаимодействие между собой должно быть отражено введением поправок на параллельность — 2,2 ед. на каждую пару атомов двух цепей за δ-углеродами.

С другой стороны, если цепи направлены в противоположные стороны, то не требуется особых поправок, кроме αβγδ-поправок на углеродные атомы каждой цепи.

Результаты вычислений $[P]$ для двух таких структур (I—принимая параллельность алкильных цепей и II—без поправок на параллельность алкильных цепей) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Амин	$[P]_{набл.}$	$[P]_{выч.}$	Расхождение в %	Примененные поправки
Диоктиланилин				
I структура	853,8	851,1	+ 0,3	2 (αβγδ) 4 ‖ —25,2
II структура	853,8	860,1	— 0,8	2 (αβγδ) —16,4
Дицетиланилин				
I структура	1481,1	1485,3	— 0,3	2 (αβγδ) 12 ‖ —42,8
II структура	1481,1	1512,4	— 2,1	2 (αβγδ) —16,4

Приведенные в табл. 2 данные, особенно для дицетиланилина, показывают, что две алкильные цепи в третичных жирноароматических аминах за δ-углеродным атомом располагаются по отношению друг к другу параллельно, подобно тому как они располагаются в третичных жирных аминах.

Экспериментальная часть

Поверхностное натяжение определялось по методу наибольшего давления пузырьков Кантора—Ребиндера [6]. Отсчет разности уровней толуо-

ла в манометре производился с помощью микрокатетометра с точностью до 0,1 мм.

Воздух, проходящий через капилляр, подвергался очистке от углекислоты и влаги едким кали. Константы капиллярных кончиков устанавливались по свежеперегнанному над натрием криоскопическому бензолу и дибромэтану. Точность определения парахора 1 : 600.

Амины после сушки над твердым едким кали перед определением перегонялись над едким кали.

1. Анилин. Т. кип. 182,8; $n_D^{20} = 1,5840$; $d_0^{20} = 1,0227$; $\gamma^{20} = 43,66$; $P = 234,0$. Сегден дает $P = 234,2$ (15°).

2. Метиланилин. Т. кип. 193,0°; $n_D^{20} = 1,5695$; $d_0^{20} = 0,9871$; $\gamma^{20} = 39,89$; $P = 272,8$.

3. Диметиланилин. Т. кип. 191°; $n_D^{20} = 1,5575$; $d_0^{20} = 0,9566$; $\gamma^{20} = 36,46$; $P = 318,3$.

4. Метилэтиланилин. Т. кип. 200—201°; $n_D^{20} = 1,5450$; $d_0^{20} = 0,9473$; $\gamma^{20} = 35,48$; $P = 348,3$.

5. Диэтиланилин. Т. кип. 216°; $n_D^{20} = 1,5418$; $d_0^{20} = 0,9348$; $\gamma^{20} = 34,17$; $P = 386,0$.

6. *о*-Толуидин. Т. кип. 197°; $n_D^{20} = 1,5715$; $d_0^{20} = 0,9999$; $\gamma^{20} = 40,78$; $P = 270,8$.

7. *m*-Толуидин. а) Т. кип. 200—201°; $n_D^{20} = 1,5670$; $d_0^{20} = 0,9903$; $\gamma^{20} = 38,23$; $P = 269,0$.

б) Препарат (чистейший). Т. кип. 203—204°; $n_D^{20} = 1,5668$; $d_0^{20} = 0,9894$; $\gamma^{20} = 38,38$; $P = 269,6$.

8. *о*-Диэтилтолуидин. Т. кип. 204,5°; $n_D^{20} = 1,5069$; $d_0^{20} = 0,9054$; $\gamma^{20} = 30,19$; $P = 422,6$.

9. *о*-Анизидин. Т. кип. 223°; $n_D^{20} = 1,5738$; $d_0^{20} = 1,0953$; $\gamma^{20} = 44,01$; $P = 289,6$.

10. н-Пропиланилин был получен нагреванием солянокислого анилина с н-пропиловым спиртом в запаянной трубке при 180—200° с последующей обработкой продукта реакции крепкой щелочью. После экстрагирования эфиром и сушки н-пропиланилин имел: т. кип. 101—103° (11 мм); $n_D^{20} = 1,5389$; $d_0^{20} = 0,9404$; $\gamma^{20} = 34,17$; $P = 347,6$.

11. *н*-Бутиланилин был получен из анилина с помощью бутилового эфира *p*-толуолсульфокислоты [7]. Т. кип. 111,5—112,5° (11 мм); $n_D^{20} = 1,5330$; $d_0^{20} = 0,9322$; $\gamma^{20} = 33,76$; $P = 385,8$.

12. н-Октиланилин был синтезирован из бромистого октила и анилина [8]. Анилин (1 мол) и бромистый октил (1 мол) нагревались с обратным холодильником 2 часа при 140—150°. После обработки щелочью, экстракции эфиром и сушки н-октиланилин имел: т. кип. 162,5—163° (10 мм); $n_D^{20} = 1,5130$; $d_0^{20} = 0,9057$; $\gamma^{20} = 32,90$; $P = 543,0$.

13. Диоктиланилин был получен из монооктиланилина нагреванием его с бромистым октилом (1 мол на 1 мол) в течение 3 час. при 150—160° с обратным холодильником. Диоктиланилин имел: т. кип. 207—208° (12 мм); $n_D^{20} = 1,4998$; $d_0^{20} = 0,8824$; $\gamma^{20} = 31,7$; $P = 853,8$.

14. Дицетиланилин был синтезирован из иодистого цетила (т. кип. 203—208° (10 мм)) и анилина. 25,8 г анилина нагревались с 43 г иодистого цетила 3 часа на водяной бане. После обработки щелочью и разгонки была отобрана фракция с т. кип. 320—340° (14,5 мм). После перекристаллизации из абсолютного спирта, содержащего небольшое количество бензола, дицетиланилин имел т. пл. 24°. (Следы спирта и бензола удалялись нагреванием в вакууме.)

Парахор дицетиланилина определялся в бензольном растворе. Раствор состоял из 2,00% (мол) дицетиланилина и 98,00% бензола. Раствор имел:

$d_0^{20}=0{,}8758$; $\gamma^{20}=28{,}98$. По правилу смешения найдено, что молекулярный вес смеси равен 87,40. Отсюда парахор раствора 231,53. Парахор дицетиланилина определялся по уравнению Гаммика и Эндрью [9]. $[P]$ раствора $=[P]$ растворителя $N_\delta+[P]x\cdot Na$. Парахор растворителя (бензола) $=206{,}0$ [5], его молярная доля в растворе $N_\delta=0{,}97999$, молярная доля дицетиланилина в растворе $Na=0{,}02001$. Парахор дицетиланилина $[P]_x=1481{,}1$.

Выводы

1. Определены парахоры 14 ароматических аминов. Для вычисления парахоров ароматических аминов по методу групповых значений были употреблены следующие значения групп: $C_6H_5(N)=189{,}4$; $(C)NH_2=44{,}5$; $(C)NH-(C)=29{,}7$; $(C)-\underset{\underset{(C)}{|}}{N}-(C)=13{,}0$; $(C)-C_6H_4\ (N)=174{,}0$.

2. Выведены поправки на взаимодействие алкильной группы при азоте с бензольным кольцом.

3. За исключением *m*-толуидина и н-октиланилина расхождения в значениях парахоров, вычисленных по методу групповых значений и экспериментально найденных, не превышает 0,6—0,7%.

4. На примере парахоров диоктиланилина и дицетиланилина показано, что две алкильных цепи при азоте за δ-углеродным атомом располагаются параллельно друг другу.

Химический институт им. А. М. Бутлерова
при Казанском государственном университете
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила
14.XII.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Арбузов и Л. М. Гужавина, ДАН, 61, 63, 1948.
2. T. W. Gibling, J. Chem. Soc., 146, 1943.
3. A. Vogel, J. Chem. Soc., 607, 1948.
4. S. A. Mumford, J. W. Phillips, J. Chem. Soc., 2112, 1929.
5. T. W. Gibling, J. Chem. Soc., 661, 1942.
6. П. А. Ребиндер, Журн. экспер. биол. и медиц., 4, 939, 1927.
7. K. H. Slotta, W. Franke, Ber., 63, 687, 1930.
8. F. J. Hickinbottom, J. Chem. Soc., 1121, 1937.
6. D. L. Hammick, L. W. Andrew, J. Chem. Soc., 754, 1929

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ВБЛИЗИ ТОЧЕК ПЛАВЛЕНИЯ

Г. М. Бартенев

Исследования вблизи точек плавления показывают, что температурные зависимости физических величин при приближении к точке плавления заметно отклоняются от приближенно-линейной нормальной зависимости, характерной для многих физических величин при высоких температурах.

Такое аномальное поведение теплового расширения и других равновесных характеристик твердого тела может быть объяснено в случае загрязненных веществ или в случае негомогенных материалов (например, высокополимерных соединений), влиянием примесей или дисперсией в молекулярном весе. Однако для химически чистых веществ наблюдаемые аномальные явления не могут быть, повидимому, отнесены за счет какого-либо из этих факторов. В этом случае пока единственным удовлетворительным объяснением является представление о наличии вблизи точек плавления фазовых флюктуаций [1, 2, 3].

В предыдущей работе [1] нами был предложен приближенный расчет фазовых флюктуаций, из которого вытекает следующая температурная зависимость для количества жидкой фазы $M_ж$ ниже точки плавления:

$$M_ж = M\left(\frac{1}{x} + \frac{1}{1-e^x}\right), \tag{1}$$

где

$$x = \mu(\varphi_2 - \varphi_1)/kT, \tag{2}$$

где M — масса образца, φ_2, φ_1 — химические (или же удельные) потенциалы жидкой и твердой фаз, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура и μ — квант плавления*.

Надо иметь в виду при этом, что формула (1) справедлива только для равновесных состояний.

Так как в точке плавления $\varphi_2 = \varphi_1$ и, следовательно, $x=0$, то имеет место $\lim M_{ж\, x\to 0} = M/2$. Это важное следствие приводит к заключению, что гетерогенное равновесие конденсированных фаз в сущности может рассматриваться как дисперсное кристалло-жидкое равновесие. Возможно, что это промежуточное кристалло-жидкое состояние имеет тесную аналогию с теми дисперсными состояниями, которые были рассмотрены Семенченко [4] в критических областях.

Поскольку фазовые флюктуации приводят к частичному плавлению кристалла ниже точки плавления, постольку твердое тело должно испытывать, в силу пластических сдвигов, добавочное объемное расширение $V_{ан}$.

Удельный объем, наблюдаемый на опыте (при $p = \text{const}$), равен: $V = V_1 + V_{ан}$, где V_1 — удельный объем, отвечающий самой кристаллической решетке, а $V_{ан} = (V_2 - V_1)M_ж/M$, где V_2 — удельный объем жидкой фазы.

---

* Постоянная, зависящая от природы вещества и слабо зависящая от давления и температуры, как, например, теплоемкость при высоких температурах. Температурной зависимостью постоянной μ в дальнейших расчетах мы будем пренебрегать, принимая во внимание ограниченность области плавления.

Определяя коэффициент объемного расширения вблизи точки плавления как величину $\alpha = \frac{1}{V_1}\left(\frac{dV}{dT}\right)_p$, получим, пользуясь предыдущими равенствами, следующее выражение для аномальной части коэффициента объемного расширения:

$$\alpha_{\text{ан}} = \left(\alpha_2 \frac{V_2}{V_1} - \alpha_1\right)\frac{M_{\text{ж}}}{M} + \frac{V_2 - V_1}{V_1}\frac{1}{M}\left(\frac{dM_{\text{ж}}}{dT}\right)_p, \tag{3}$$

где $\alpha_1 = \frac{1}{V_1}\left(\frac{dV_1}{dT}\right)_p$ — нормальный коэффициент объемного расширения кристалла;

$\alpha_2 = \frac{1}{V_2}\left(\frac{dV_2}{dT}\right)_p$ — нормальный коэффициент расширения жидкой фазы.

Расчет аномальной части коэффициента расширения

Первый член выражения (3) мал по сравнению со вторым. В этом можно убедиться, если принять во внимание, что $M_{\text{ж}} \leqslant M/2$ и численно $\left(\frac{dM_{\text{ж}}}{dT}\right)_p \approx M_{\text{ж}}$ или больше * (во всем температурном интервале) и далее, что порядок α_1 и α_2 составляет величину, меньшую чем 10^{-4} 1/град, тогда как $(V_2 - V_1)/V_1 \approx 0{,}1$. Принимая это во внимание, получим для аномальной части коэффициента расширения более простое выражение:

$$\alpha_{\text{ан}} = \frac{V_2 - V_1}{V_1}\frac{1}{M}\left(\frac{dM_{\text{ж}}}{dT}\right)_p. \tag{4}$$

Вблизи точки плавления выражение (2) с достаточной точностью может быть заменено выражением ** $x = \frac{\mu\gamma}{kT}\cdot\frac{\theta}{T_s}$, где $\theta = T_s - T$ и γ — теплота плавления.

Учитывая затем формулу (1), получим для $\alpha_{\text{ан}}$ следующее развернутое выражение:

---

* Это соотношение вытекает из следующих рассуждений: $\lim x_{T\to 0} = \infty$, отсюда, $\lim\limits_{T\to 0} M_{\text{ж}} = 0$ и $\lim\limits_{x\to\infty}\frac{dM_{\text{ж}}}{dx} = -0$; но, так как $\frac{dx}{dT}$ во всем температурном интервале от абсолютного нуля до точки плавления есть также отрицательная величина, то $\lim\frac{dM_{\text{ж}}}{dT}$ при $T \to 0$ равен нулю (или положительному числу). С другой стороны, в точке плавления $M_{\text{ж}} \doteq M/2$ и $\frac{dM_{\text{ж}}}{dT} = \frac{M\mu\gamma}{12\,kT_s^2}$, где γ — удельная теплота плавления. Применяя правило Трутона: $\gamma = 2{,}5\,kT_s N_{\text{A}}/m$ (где N_{A} — число Авогадро, m — молекулярный вес), получим $\frac{dM_{\text{ж}}}{dT} = \frac{5M\mu N_{\text{A}}}{24\cdot T_s M}$. Так как μ включает не менее 10^3 атомов, то $\mu N_{\text{A}}/M > 10^3$ и вследствие того, что температуры плавления имеют порядок 10^3 °K или менее, $\frac{dM_{\text{ж}}}{dT} \gtrsim M_{\text{ж}}$. В силу монотонного характера изменения $M_{\text{ж}}$ и $\frac{dM_{\text{ж}}}{dT}$ с температурой, это соотношение имеет место во всем интервале температур от низких температур до точки плавления.

** Это выражение может быть получено, если $\varphi_2 - \varphi_1$ разложить в ряд Тейлора и ограничиться первым членом. Последующие члены ряда, как показывает анализ, не играют существенной роли даже за 10—20° до точки плавления.

$$\alpha_{\text{ан}} = \frac{V_2 - V_1}{V_1} \cdot \frac{\mu\gamma}{kT^2} \left[\frac{1}{x^2} - \frac{1}{2chx - 2} \right]. \tag{5}$$

Для значений $x \gg 1$ последняя формула имеет совсем простой вид:

$$\alpha_{\text{ан}} = \frac{V_2 - V_1}{V_1} \frac{k}{\mu\gamma} \left(\frac{T_s}{\theta} \right)^2 \tag{6}$$

или, принимая во внимание, что $\rho_1 V_1 = \rho_2 V_2 = 1$, имеем:

$$\alpha_{\text{ан}} = \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_2} \frac{k}{\mu\gamma} \left(\frac{T_s}{\theta} \right)^2, \tag{7}$$

где ρ_1, ρ_2 — плотности твердой и жидкой фаз.

В дальнейшем мы убедимся, что условие $x \gg 1$ практически выполняется во всем температурном интервале. Формулу (7) мы будем рассматривать как основную формулу для расчета аномального эффекта. Лишь непосредственно вблизи точки плавления (за 0,1—1°), когда нарушается условие $x \gg 1$, следует обращаться к более общей формуле (5).

Сравнение с экспериментальными данными

Впервые аномалию теплового расширения вблизи точки плавления, повидимому, обнаружил Робертс [5] на висмуте.

Однако надежные количественные измерения были выполнены впервые Стрелковым и Гачковским [6] для ряда металлов.

Данные Стрелкова и Гачковского относятся к тепловому расширению монокристаллов висмута, цинка и кадмия параллельно и перпендикулярно кристаллографической оси. При этом полученные данные для коэффициентов линейного расширения не совсем точно отвечают указанным направлениям. Для того чтобы получить более точные данные, необходимо внести поправки, что мы и сделали. Пусть $\beta_{\parallel}$ и $\beta_{\perp}$ — коэффициенты линейного расширения, определенные на опыте, т. е. определенные почти параллельно и почти перпендикулярно оси монокристалла. Если ϑ_1 — угол отклонения от строго параллельного направления, ϑ_2 — угол отклонения от строго перпендикулярного направления, то поправки для $\beta_{\parallel}$ и $\beta_{\perp}$ имеют следующий вид:

$$+(\beta_{\parallel} - \beta_{\perp}) \sin^2 \vartheta_1 \quad \text{и} \quad -(\beta_{\parallel} - \beta_{\perp}) \sin^2 \vartheta_2.$$

Эти поправки оказались незначительными и составляли максимально несколько процентов.

На рис. 1 в качестве примера приведены данные Стрелкова и Гачковского для коэффициентов линейного расширения $\beta_{\parallel}$ и $\beta_{\perp}$ монокристалла цинка с учетом поправок. Пунктирные кривые являются экстраполяцией линейных зависимостей, имеющих место вдали от точки плавления. Характер аномалии теплового расширения резко выражен.

Объемный коэффициент расширения определялся нами как из отдельных экспериментальных точек, так и из экспериментальных кривых (рис. 1) по формуле $\alpha = \beta_{\parallel} + 2\beta_{\perp}$. Нормальный коэффициент объемного расширения кристаллической фазы α_1 определялся нами в области плавления из экстраполяционных пунктирных кривых $\beta_{\parallel}$ и $\beta_{\perp}$ (рис. 1) по аналогичной формуле. Отсюда может быть вычислена аномальная часть коэффициента объемного расширения по разности $\alpha_{\text{ан}} = \alpha - \alpha_1$ и затем использована для сравнения теории с экспериментом. В табл. 1 собраны сведения для некоторых металлов, также необходимые для этой цели. Приведенные здесь данные взяты в основном из таблиц Ландольта.

Висмут

Согласно измерениям Стрелкова и Гачковского аномалия теплового расширения висмута начинается за 45° до точки плавления. Химический состав исследуемого висмута авторы не приводят, но

Стрелков считает его в какой-то степени загрязненным. Если, однако, допустить, что примеси в данном случае не играют существенной роли, что, как показано на примере цинка возможно, то представляет интерес сравнить экспериментальные данные с формулой (7). Это выполнено нами на рис. 2, где отдельные точки вычислены по данным Стрелкова и Гачковского. Сплошная пря-

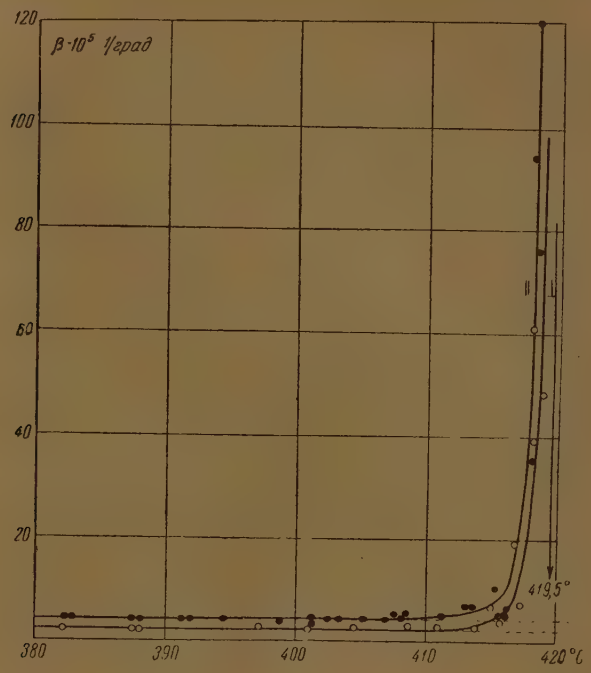


Рис. 1

Таблица 1

Вещество	ρ_1	ρ_2	γ кал/г	T_s °C	$\Delta\rho$
Висмут	9,673*	10,004*	12,5	271	—0,33
Цинк	6,88**	6,56***	26,6	419,5	+0,32
Кадмий	8,366*	7,989*	13,7	320,9	+0,38
Ртуть	14,23****	13,69*	11,63	—38,9	+0,54

* Вицентини и Омодей.
** Рассчитано нами по данным Бауэра и Уфельмана.
*** Матзуяма.
**** Медь.
Постоянная Больцмана $k = 3{,}27 \cdot 10^{-24}$ кал/град.

мая, проведенная согласно экспериментальным точкам, отвечает зависимости, представленной формулой (7) при кванте плавления $4{,}6 \cdot 10^{-19}$ г, что соответствует 1340 атомам висмута.

Так как при $\theta = 5°$ значение $x = 30$, то условие $x \gg 1$ выполняется для всех экспериментальных точек, приведенных на рис. 2 (все имеющиеся для висмута экспериментальные точки расположены не ближе чем на 5° от температуры плавления. Точки, отвечающие началу аномалии, т. е. отстоящие за 30—40° от точки плавления, как видно из рис. 2, не играют существенной роли.

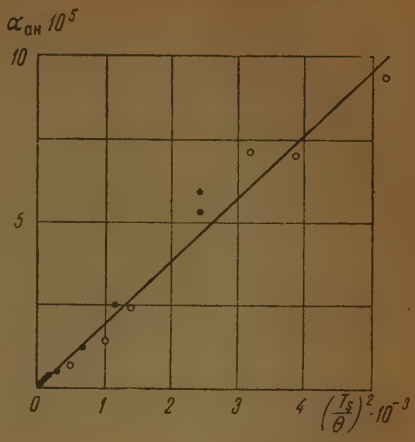


Рис. 2

Цинк

Химический состав примесей монокристаллов цинка в опытах Стредкова следующий: Cu — 0,008; Pb — 0;002; Fe — 0,0005 % и следы Cd и Ga.

Приблизительно за 10° до точки плавления термическое расширение становится аномальным, коэффициенты линейного расширения $\beta_{\parallel}$, $\beta_{\perp}$ резко и прогрессивно возрастают (рис. 1).

В случае цинка на основании макродиаграмм удается совершенно точно установить, что указанные примеси никакого влияния на аномальный эффект не оказывают. Так, например, согласно макродиаграммам [7] твердо установлено, что малые примеси меди повышают (а не понижают) точку плавления и что примеси свинца дают максимальное понижение точки плавления цинка на 1,5° (при 0,5% Pb). Есть все основания пренебречь и остальными примесями. Таким образом, в случае цинка фазовые флюктуации являются единственным фактором амонального эффекта.

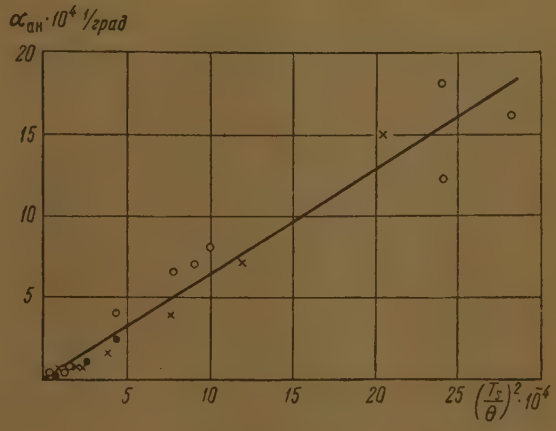


Рис. 3

На рис. 3 приведены экспериментальные данные, относящиеся к цинку. Прямая отвечает зависимости (7) при значении $\mu = 0{,}97 \cdot 10^{-18}$ г, что соответствует 9000 атомам цинка. Так как при $\theta = 1°$ значение $x = 16$, то условие $x \gg 1$ тем более должно выполняться для всех экспериментальных точек, приведенных на рис. 3.

Кадмий

Для кадмия имеются данные только в направлении, перпендикулярном к оси монокристалла. Аномалия начинается за 11° до точки плавления. Химический состав примесей монокристаллов кадмия следующий: Pb — 0,02%; Cu — 0,005% и следы серебра.

На основании рассмотрения макродиаграмм влиянием меди можно пренебречь. Что же касается свинца, то макродиаграммы, построенные на основании скудных данных, не позволяют вынести окончательного суждения.

Поскольку тип кристаллической решетки у кадмия тот же, что и у цинка, мы считаем возможным оценить величину кванта плавления кадмия путем сравнения соответствующих кривых линейного расширения для обоих металлов. Такое сравнение дает $\mu = 7 \cdot 10^{-19}$ г, что отвечает 3750 атомам кадмия.

Стрелковым и Гачковским после измерений были обнаружены на поверхности образца кадмия, кроме тонкой прочной пленки окисла, пятнышки более толстого и более темного налета. Анализ показал, что содержание свинца в налете повышено незначительно (с 0,02 до 0,03%). Темные пятнышки — это, повидимому, следы расплавившегося ниже точки плавления и затем сильно окислившегося металла. Причина этого явления точно не была установлена.

Ртуть

Тепловое расширение ртути вблизи температуры плавления было исследовано Карпентером и Оклеем [8]. Исследование ртути благодарно с той точки зрения, что это вещество может быть получено с высокой степенью чистоты. К сожалению, самые измерения Карпентера и Оклея не могут быть признаны безупречными по мотивам, которые будут изложены в следующем разделе.

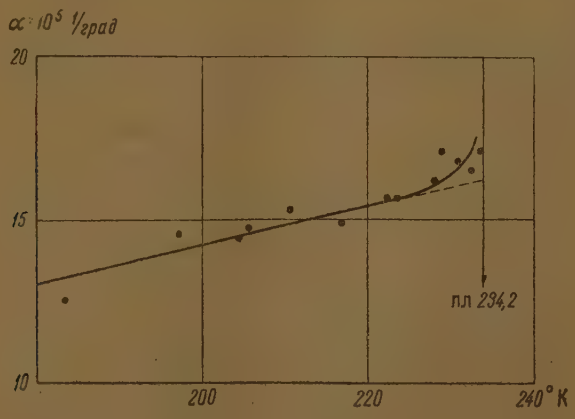


Рис. 4

Авторы пришли к выводу, что температурная зависимость объемного коэффициента расширения ртути линейна вплоть до точки плавления. Стрелков и Гачковский считают, однако, что может быть вычерчена и кривая с подъемом.

На рис. 4 приведены данные Карпентера и Оклея в виде отдельных точек. Вдали от точки плавления температурный ход коэффициента расширения может быть принят линейным. Вблизи точки плавления этот

линейный ход экстраполирован пунктиром. Поднимающаяся ветвь сплошной кривой вычерчена нами по формуле (7) при значении $\mu = 7 \cdot 10^{-17}$ г, что отвечает 210 000 атомам ртути.

Обсуждение результатов и методов исследования

Из сравнения теории с экспериментом следует, что теоретическая зависимость в случае цинка и висмута удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными (рис. 2 и 3).

Теоретическая формула (7) содержит одну постоянную, которую не удается определить независимо. Это — постоянная μ — «квант плавления». Согласно ранее высказанным нами [1] представлениям μ является тем критическим молекулярным комплексом, который указывает на переход с уменьшением числа частиц от макросвойств фазы к микросвойствам отдельных молекул или атомов. Отсюда становится ясным особый интерес к вопросу определения численных значений μ для различных веществ.

В табл. 2 сведены вместе все численные значения квантов плавления, полученные здесь.

Прежде чем установить степень достоверности каждой из цифр в табл. 2, необходимо дать оценку методам исследования теплового расширения вблизи точек плавления.

Бесспорно, что при измерении равновесных характеристик, как коэффициентов расширения, теплоемкости и др., следует обращать внимание на установление равновесных состояний. Стрелков и Гачковский контролировали состояние равновесия следующим образом. Ими было замечено, что вблизи точки плавления при постоянной температуре имеет место идущее часами и постепенно замедляющееся расширение. Отсчет производился исследователями тогда, когда процесс расширения практически заканчивается.

Это явление авторы объясняют процессом выравнивания температур, что вряд ли оправдано для металлов, обладающих довольно хорошей теплопроводностью. Характерно также, что при более низких температурах, вне аномальной области, этого явления не наблюдалось: тепловое расширение устанавливалось сразу. Поэтому скорее всего Стрелков и Гачковский наблюдали процесс приближения к равновесному объему под влиянием фазовых флюктуаций.

Неудивительно, что, применяя такую методику измерений, Стрелков и Гачковский констатировали для цинка и кадмия хорошее совпадение экспериментальных точек, полученных как при нагревании, так и при охлаждении. Таким образом, аномальное расширение, наблюдаемое этими авторами, обратимо.

Таблица 2

Металл	μ в г	Число атомов
Висмут	$4{,}6 \cdot 10^{-19}$	1340
Кадмий	$7 \cdot 10^{-19}$	3750
Цинк	$9{,}7 \cdot 10^{-19}$*	9000
Ртуть	$7 \cdot 10^{-17}$	210 000

* Небольшое отличие приведенного значения для цинка от ранее полученного ($13 \cdot 10^{-19}$ [1]) объясняется главным образом изменением расчетного значения температуры плавления 419,5° С (по Стрелкову), вместо ранее взятого 419,3° С (по таблицам Ландольта).

В противоположность этому, в работе Карпентера и Оклея для ртути нет каких-либо указаний на то, что при измерениях достигались равновесные состояния.

Принимая во внимание все это, а также результаты предыдущего раздела, мы можем следующим образом квалифицировать степень достоверности данных табл. 2.

Данные для цинка безусловно надежны. Значение μ для висмута, повидимому, несколько занижено из-за неучтенного влияния примесей. Для кадмия определен лишь порядок величины. Для ртути приведенные данные грубо ориентировочны и скорее всего завышены.

В заключение напомним о рентгенографическом методе измерения теплового расширения. В отличие от дилатометрического (макро-) метода рентгеновский (микро-) метод дает сведения о тепловом расширении косвенно по увеличению параметров кристаллической решетки с возрастанием температуры. При этом тепловое расширение за счет расплавившейся части кристалла непосредственно учтено быть не можст.

Следовательно, рентгенографические исследования равновесных состояний вблизи точки плавления относятся только к кристаллической части образца и поэтому должны приводить к измерению нормальных коэффициентов расширения твердого тела (пунктирные прямые на рис. 1).

Не вдаваясь в детали этого вопроса, отметим, что имеющиеся рентгенографические измерения вблизи точек плавления носят противоречивый характер.

Рентгенографические измерения для цинка были произведены Оуеном и Иетсом [9]. Они доведены до 415° С и не обнаруживают сколько-нибудь заметного подъема кривой теплового расширения. В других случаях (например измерения Гетца и Гергенросера) также не обнаружено аномалии, тогда как измерения Джея приводят как будто к тому же результату, что и дилатометрические измерения.

Выводы

1. Получена из теоретических соображений зависимость, описывающая приближенно аномалию теплового расширения вблизи точек плавления.

2. Проведено сравнение теории с экспериментом и показано, в частности для цинка и висмута, удовлетворительное согласие между теоретической зависимостью и экспериментальными данными.

3. Определены численные значения «квантов плавления» для висмута, кадмия, цинка и ртути. Из них наиболее надежные определения следует отнести к цинку.

4. Показано, что аномальный эффект вблизи точки плавления в случае цинка не может быть отнесен за счет примесей.

Московский институт тонкой химической технологии им. Ломоносова
Москва

Поступила
7.XII.1948

ЛИТЕРАТУРА

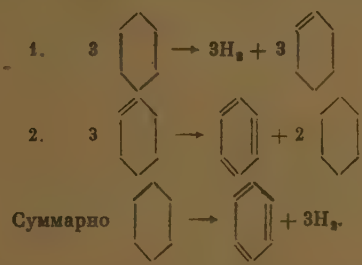
1. Г. М. Бартенев, Журн. физ. хим., 22, 587, 1948.
2. Я. И. Френкель, ЖЭТФ, 9, 952, 1939.
3. E. Brody, Phys. Z., 23, 197, 1922.
4. В. К. Семенченко, Журн. физ. хим., 21, 1461, 1947.
5. J. Roberts, Proc. Roy. Soc. (A) 106, 385, 1924.
6. В. Гачковский и П. Стрелков, ЖЭТФ, 6, 532, 1937.
7. М. Хансен, Структуры бинарных сплавов. том I и II.
8. L. Carpentera. F. Oakley, Phil. Mag., 12, 511, 1931.
9. E. Owen a. E. Yates, Phil. Mag., 17, 113, 1934.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРО-ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ

2. КИНЕТИКА ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ ВОДОРОДА В ЦИКЛОГЕКСЕНЕ НА ПЛАТИНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Н. А. Щеглова и М. Я. Каган

В предыдущей работе одного из нас [1] было разобрано представление о том, что процесс каталитического дегидрирования циклогексана до бензола на платине, палладии и никеле включает в качестве промежуточной стадии реакцию диспропорционирования водорода в циклогексене



При таком представлении о механизме процесса весь выделяющийся водород образуется в первой стадии, а бензол образуется вследствие реакции диспропорционирования водорода в циклогексене.

Предположение о том, что последняя реакция играет роль в механизме каталитической дегидрогенизации циклогексана было впервые высказано Н. Д. Зелинским [2].

Для проверки правильности предложенной схемы нами было проведено экспериментальное исследование, в котором получены кинетические данные о реакциях диспропорционирования циклогексена и дегидрирования циклогексана на одном и том же платиновом катализаторе.

В настоящем сообщении дается материал о первой из названных реакций.

Исследование кинетики реакции каталитического перераспределения водорода между молекулами одного и того же вещества представляет и самостоятельный интерес. Однако до сего времени кинетика этой реакции в газовой фазе не изучалась, несмотря на то, что возможность осуществления подобных реакций хорошо известна [3].

Методика эксперимента

Предварительные опыты в согласии с литературными данными показали, что реакция диспропорционирования водорода в циклогексене на платине протекает с большой скоростью и значительным тепловым эффектом.

В связи с сильной экзотермичностью процесса (12 кал/моль) его кинетику целесообразно изучать на малоактивном катализаторе с относительно небольшой поверхностью при разбавлении циклогексена инертным газом. В качестве катализатора мы взяли платинированную пемзу. В качестве

инертного разбавителя был выбран азот, очищенный от кислорода и других примесей.

Для изучения кинетики процесса каталитического перераспределения водорода в циклогексене служила установка, представленная на рис. 1.

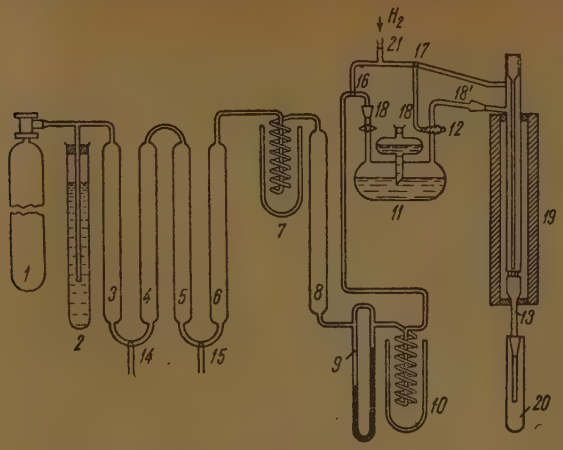


Рис. 1

1 — баллон с азотом; *2* — монастат; *3* — колонна с металлической медью; *4* и *5* — колонки с медью, нанесенной на силикагель; *6* — колонка с едким кали; *7* и *10* — ловушки, охлаждаемые жидким воздухом; *8* — колонка с проволокой из металлического натрия; *9* — реометр для измерения скорости азота; *11* — гусек; *13* — реакционная трубка; *12, 14, 15, 16, 17, 21* — краны; *18* — шлифы для отделения гуська при взвешивании; *19* — печь; *20* — приемник для сбора жидкости

Очищенный азот с измеряемой реометром скоростью попадал в гусек, заполненный на две трети объема циклогексеном, откуда паро-газовая смесь поступала в реакционную трубку, расположенную в центре вертикально поставленной печи типа «Гереус» длиной 0,9 м. Температура печи автоматически регулировалась реле с ртутным прерывателем и поддерживалась постоянной с точностью до 0,25° С. Для измерения температуры в середину реакционной трубки на шлифе вставлялся чехол для термопары, конец которой располагался в середине слоя катализатора. Термопара (серебро-константан) калибрировалась по точкам кипения индивидуальных углеводородов.

Катализатор насыпался на стеклянную сетку, с диаметром отверстий 0,8 мм, впаянную в реакционную трубку. В каждом опыте бралось по 1 г катализатора (3 мл). Для лучшего перемешивания газовой смеси и ее обогрева на катализаторе было помещено битое стекло в количестве 15 мл.

Для очистки от примеси кислорода (0,2—0,5%) электролитический водород (из баллона) проходил последовательно через колонку, заполненную активированным углем, 3 трубчатые печи (l = 1 м), одна из которых была заполнена медной проволокой, а две другие медью, нанесенной в количестве 10% на силикагель. Температура печей поддерживалась в пределах 325—350° С. Затем водород проходил через колонку с едким кали, ловушку с жидким воздухом, колонку с проволокой из металлического натрия, реометр, заполненный серной кислотой, и снова ловушку с жидким воздухом.

Азот из баллона, содержащий 0,2—0,5% кислорода, очищался от последнего на аналогичной установке. Анализ на содержание кислорода в азоте после очистки производился по методу Мугдана и Сикста [4].

Результаты анализа показали, что при прохождении азота через установку со скоростью, равной 75 мл/мин, в конечном газе содержатся тысячные доли процента кислорода. При больших скоростях остаются непоглощенными сотые доли процента кислорода. Азотная установка перед началом работы регенерировалась водородом.

Пемза с диаметром зерен 1—1,5 мм обрабатывалась кипящими химически чистыми соляной и азотной кислотами до полного удаления из нее растворимых в кислотах примесей. После промывки водой и высушивания она прокаливалась при 400° С, после чего пропитывалась раствором платино-хлористоводородной кислоты, полученной растворением платиновой черни в царской водке. После высушивания при 120° С отложенная на пемзе хлорная платина восстанавливалась водородом в проточной системе при постепенном повышении температуры от 100 до 400° С в течение 72 час. Далее катализатор обрабатывался при 400° С азотом, содержащим 0,5% кислорода, затем

снова водородом при 200° С. По охлаждении катализатора в токе азота вся его масса была разделена на отдельные порции, которые хранились в ампулах. Катализатор содержал 4% платины.

Циклогексен получался дегидратацией циклогексанола серной кислотой [5]. Константы циклогексанола были следующие:

$$T_{к\ 760} = 159{,}5°C, \quad T_{пл} = 22°C, \quad d_4^{20} = 0{,}947.$$

После соответствующей обработки, высушивания хлористым кальцием и последующей перегонки циклогексена над металлическим натрием в токе азота он имел константы, приведенные в табл. 1.

Циклогексан очищался встряхиванием с концентрированной серной кислотой, затем с 7%-ным олеумом для удаления примешанного к циклогексану бензола. После отделения слоя олеума циклогексан промывался водой, 10%-ным раствором поташа и далее кипятился на водяной бане в течение 3 час. со щелочным раствором марганцевокислого калия (10 г $KMnO_4$ на 250 см³ циклогексана). Едкий калий брался в виде 30%-ного раствора в отношении: 1 часть раствора на 3 части углеводорода.

После промывки водой и высушивания хлористым кальцием циклогексан встряхивался со ртутью. Перегонка циклогексана производилась в токе азота над металлическим натрием.

Бензол получался при каталитическом дегидрировании циклогексана. Смесь циклогексана, бензола и циклогексена, собранная при изучении кинетики реакции диспропорционирования водорода в циклогексене на платине, пропускалась через платинированный силикагель сначала при 160°, а затем многократно при 350°С до постоянства коэффициента преломления. Константы приведены в табл. 1.

Таблица 1

	Температура кипения °С	Удельный вес	Коэффициент преломления n_D^{20}
Циклогексен	82,0 (760 мм)	0,8095	1,4468
Бензол	80,1 (760 »)	0,879	1,5010
Циклогексан	79,5 (749 »)	0,7783	1,4263

Константы углеводородов, полученные нами, совпадают с наиболее достоверными константами, установленными для этих веществ другими авторами [6].

Насыщение азота парами жидкости достигалось пропусканием очищенного азота над поверхностью циклогексена, находящегося в термостатируемом гуське. Изменением температуры термостата или скорости пропускания азота через гусек были получены смеси различного состава.

Гусек соединялся на шлифе с реакционной трубкой. Во избежание конденсации циклогексена эта часть гуська обогревалась электрообмоткой до 50—60° С. Концентрация циклогексена в азоте определялась по убыли в весе гуська после опыта.

Перед началом опыта катализатор восстанавливался водородом при 200° С, затем последний вытеснялся азотом, одновременно с этим производилось понижение температуры печи. По достижении температуры реакции в реакционную трубку подавалась смесь азот-циклогексен.

Перед сбором продукта для анализа реакционная трубка продувалась десятикратным объемом смеси, катализат собирался в пробирку, охлаждаемую жидким воздухом, а азот уходил в атмосферу. В каждом опыте для анализа отбиралось 2—3 пробы.

Собранный жидкий продукт анализировался на содержание в нем циклогексена по методу, разработанному Г. Д. Гальперном и Е. В. Виноградовой [7].

Из данных анализа вычислялась средняя величина.

Метод дает хорошую сходимость между параллельными пробами и показывает отсутствие побочных реакций, ведущих к искажению результатов анализа на непредельность.

Результаты опытов

В ряде систематических опытов была определена зависимость степени превращения циклогексена от начальной его концентрации и от времени контакта. Изучено также влияние продуктов реакции на ход процесса.

При расчете времени контакта свободный объем в зоне контакта принят равным половине общего объема, заполненного катализатором. Так как изучаемая реакция протекает без изменения объема, то время контакта τ по всей длине слоя катализатора остается постоянным.

Несколько опытов, проведенных последовательно на одной и той же порции катализатора в идентичных условиях, показали, что активность катализатора от опыта к опыту падает. Обработка катализатора водородом по окончании каждого опыта не восстанавливала активности катализатора. Обработка воздухом давала положительный результат, однако многократное повторение этой операции вызывало уменьшение поверхности платины и, следовательно, падение ее активности. Воспроизводимые кинетические данные были получены лишь в результате постановки каждого опыта на свежей порции одного и того же образца платинированной пемзы, содержащей 4% платины. После внесения катализатора в реакционную трубку из нее вытеснялся воздух водородом при комнатной температуре, а затем при постепенном повышении температуры до 200° С происходило восстановление катализатора. По окончании восстановления водород вытеснялся из системы азотом, а затем проводился опыт. В этих условиях изучалась кинетика диспропорционирования водорода в циклогексене.

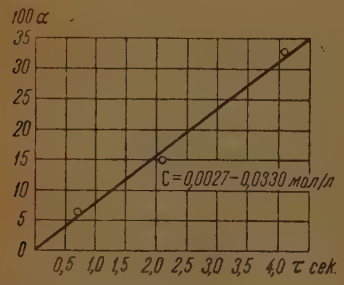


Рис. 2. Зависимость процента превращения циклогексена от времени контакта на платиновом катализаторе № 1 при температуре 105°

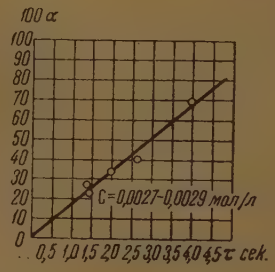


Рис. 3. Зависимость процента превращения циклогексена от времени контакта на платиновом катализаторе № 1 при температуре 115°С

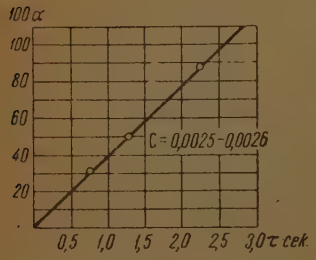


Рис. 4. Зависимость процента превращения циклогексена от времени контакта на платиновом катализаторе № 1 при температуре 124°

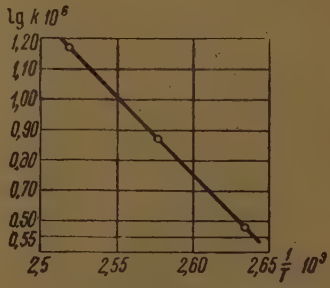


Рис. 5. Зависимость константы скорости реакции диспропорционирования водорода в циклогексене от температуры на платиновом катализаторе

Результаты измерений при трех температурах на двух образцах платиновых катализаторов представлены в табл. 2, 3, 4 и 5 и на рис. 2, 3, 4.

Таблица 2

Диспропорционирование водорода в циклогексене на платине. $T = 105°C$

Катализатор № 1 (4,0% Pt на пемзе). Объем катализатора—3 мл

Продолжительность опыта в мин.	Молярное соотношение N_2 / C_6H_{10}	Суммарный объем C_6H_{10} и N_2 в литрах за опыт		Исх. конц. C_6H_{10} в м-л/л при условиях реакции	Скорость прохождения C_6H_{10} в мол/сек · 10^6	Процент превращения	Время контакта в сек.	Число молей циклогексена, превращ. в сек. на 1 г катализатора · 10^6
		при Н.Т.Д	при условиях реакции					
t	—		$nV \cdot t$*	C_0	$n_1 \cdot 10^6$	100α	τ	$n_1\alpha \cdot 10^6$
172	9,637	15,240	21,33	0,00299	6,18	6,18	0,73	0,38
149	5,025	12,183	17,07	0,00529	10,09	4,06	0,79	0,41
110	13,030	8,052	11,21	0,00229	3,845	9,05	0,89	0,32
144	12,430	9,837	13,76	0,00237	3,783	8,85	0,94	0,33
113	12,000	7,713	10,79	0,00235	3,741	10,77	0,94	0,39
120	19,440	5,513	7,72	0,00150	1,677	19 94	1,40	0,33
238	4,345	12,201	17,13	0,00594	7,131	8,41	1,87	0,40
227	9,422	10,849	15.30	0,00416	4,674	11,93	2,00	0,37
218	10,170	9,805	14,29	0,00274	2,293	15,00	2.10	0,32
234	16,800	6,037	8.73	0,00179	1,077	36,03	2,50	0,39
312	5,829	8,101	11,44	0,00463	2,827	18,40	3,68	0,35
229	16,380	5,842	8,14	0,00184	1,092	49,15	3,80	0,36
351	9,328	8,300	11,71	0,00306	1,702	32,54	4,05	0,37
								$k_{ср} = 0,363$

* n — число молей смеси, подаваемой в секунду;
V — объем 1 моля газа при условиях реакции.

После проведения опытов диспропорционирования отработанные порции катализатора были собраны вместе и подвергнуты регенерации азотом, содержащим 2 % кислорода, в интервале 100—250° С. После восстановления водородом, повторной обработки азото-кислородной смесью и нового восстановления водородом в принятых нами стандартных условиях активность катализатора слегка изменилась.

На этом образце катализатора (№ 2) была проведена серия опытов при 115° С. Результаты приведены в табл. 5, в которой показано, что реакция диспропорционирования на катализаторе № 2 протекает с теми же закономерностями, как и в случае катализатора № 1.

Графическое изображение результатов, представленных в табл. 2—5, показывает, что степень превращения циклогексена зависит линейно от времени контакта при постоянной концентрации.

Для одного и того же времени контакта степень превращения тем больше, чем меньше концентрация.

В единицу времени превращаются постоянные количества циклогексена при разных временах контакта и разных концентрациях. Эти соотношения вытекают из уравнения нулевого порядка:

$$\frac{dc}{d\tau} = k. \qquad (1)$$

Мы измеряли скорость реакции диспропорционирования по скорости образования смеси бензола и циклогексана, равной скорости исчезнове-

Таблица 3

Диспропорционирование водорода в циклогексене на платине. $T = 115°$ C

Катализатор № 1 (4,0% Pt на пемзе). Объем катализатора—3 мл.

Продолжительность опыта в мин.	Молярное соотношение $\frac{N_2}{C_6H_{10}}$	Суммарный объем C_6H_{10} и N_2 в литрах за опыт		Исходн. концентрация C_6H_{10} в мол/л смеси при условиях реакции	Скорость прохождения C_6H_{10} в мол/сек. · 10^6	Процент превращения	Время контакта в сек.	Число молей, превращ. в сек. на 1 г катализатора · 10^6
		при Н.Т.Д.	при условиях реакции					
t			$nV \cdot t$	C_0	$n_1 \cdot 10^6$	$100\,\alpha$	τ	$n_1 \alpha \cdot 10^6$
149	5,025	12,183	17,560	0,00502	10,090	6,66	0,77	0,67
110	13 030	8,052	11,504	0,00223	3,845	21,00	0,87	0,81
165	6,3[illegible]5	7,883	11,43	0,00416	4,804	16,40	1,30	0,79
147	8,310	10,434	15,01	0,0033	5,669	12,58	0,83	0,71
108	6,572	5,196	7,461	0,00410	4,724	14,61	1,30	0,69
191	10 620	8,761	12,71	0,00265	2,937	22,20	1,35	0,65
65	10,270	3,023	4,325	0,00274	3,040	25,98	1,35	0,79
193	10,760	8,873	12,76	0,00264	2,907	22,85	1,36	0,66
155	5,997	7,459	10,742	0,00443	5,114	14,90	1,50	0,76
238	4,3[illegible]5	12,208	17,606	0,00578	7,131	16,51	1,83	0,79
227	6,603	10,849	15,70	0,00406	4,674	25,01	1,95	0,78
218	10,170	8,928	10,17	0,00274	2,993	33,61	2,06	0,68
347	5,958	8,749	12,55	0,00447	2,690	25,51	2,49	0,69
196	9,169	4,753	6,845	0,00305	1,773	39,52	2,58	0,70
312	5,829	8,101	11,75	0,00451	2,827	38,20	3,59	0,72
351	9,328	8,300	12,02	0,00298	1,702	67,97	3,94	0,77
1088	88	4,057	5,866	0,00257	2,857	28,58	1,35	0,81
							$k_{ср} = 0,745$	

Таблица 4

Диспропорционирование водорода в циклогексене. $T = 124°$ C

Катализатор № 1 (4,0% Pt на пемзе). Объем катализатора — 3 мл.

Продолжительность опыта в мин.	Молярное соотношение $\frac{N_2}{C_6H_{10}}$	Суммарный объем C_6H_{10} и N_2 в литрах за опыт		Исходная концентрация C_6H_{10} в мол/л при условиях реакции	Скорость прохождения C_6H_{10} в мол/сек. 10^6	Процент превращения	Время контакта в сек.	Число молей C_6H_{10} превращающ. в сек. на 1 г катализатора · 10^6
		при Н.Т.Д.	при условиях реакции					
t	—		$nV \cdot t$	C_0	$n_1 \cdot 10^6$	$100\,\alpha$	τ	$n_1 \alpha \cdot 10^6$
92	10 90	7,719	10,75	0,00259	5,04	30,52	0,77	1,54
113	12,00	7,710	11,34	0,00224	3,74	42,02	0,90	1,57
145	6,763	9,836	14,60	0,00388	6,518	21,00	0,89	1,37
144	12,43	9,837	14,45	0,00225	3,783	36,50	0,90	1,38
154	6,681	9,490	14,47	0,00381	5,965	24,88	0,96	1,48
227	10,72	10,517	15,59	0,00257	2,984	49,09	1,29	1,47
219	10 79	10,088	14,97	0,00255	2 905	49,70	1,32	1,44
220	6,987	8,712	13,06	0,00374	3,686	42,87	1,52	1,58
118	11,16	3,258	4,727	0,00253	1,688	88,70	2,25	1,50
297	6,681	7,229	10,90	0,00290	1,772	80,00	2,45	1,42
							$k_{ср} = 1,475$	

Таблица 5

Диспропорционирование водорода в циклогексене $T = 115°C$

Катализатор № 2. Платинированная пемза = 3 мл.

Продолжительн. опыта в мин.	Молярное соотношение $\frac{N_2}{C_6H_{10}}$	Суммарный объем C_6H_{10} и N_2 в литрах за опыт		Исходн. концентрация C_6H_{10} в мол л при услов. реакц.	Скорость прохождения C_6H_{10} мол сек. $\cdot 10^6$	Процент превращения C_6H_{10}	Время контакта в сек.	Число молей, C_6H_{10}, превращающихся в сек., на 1 г катализатора
		при Н.Т.Д	при условиях реакции					
t			$nV \cdot t$	C_0	$n_1 \cdot 10^6$	$100\,\alpha$	τ	$n_1\alpha \cdot 10^6$
281	9,294	26,32	38,06	0,00299	6,763	17,38	0,66	1,15
114	10,330	9,878	14,27	0 00273	5,688	21,54	0,72	1,23
122	13,19	10,63	15,23	0,00219	4,565	27,42	0,72	1,25
65	22,57	5,456	7,838	0,00132	2,649	46,72	0,75	1,24
155	7,557	11,583	16,69	0,00362	6,491	17,85	0,24	1,16
167	22,25	10,993	15,98	0,00132	2,105	57,87	0,940	1,22
144	10,41	6,613	9,680	0,00267	2,993	32,20	1,34	0,97
65	10,27	3,023	4,325	0,00274	3,040	31,98	1,35	0,97
138	19,89	6,407	9,105	0,00150	1,652	61,72	1,36	1,02
166	15,42	7,404	10,74	0,00187	2,023	50,87	1,40	1,03
180	17,55	7,856	11,24	0,00168	1,751	66,93	1,41	1,18
94	10,55	4,358	6,379	0,00264	2,999	58,30	1,98	1,16
210	17,53	9,2165	13,20	0,00168	1,762	92,23	2,15	1,08*
227	6,23	5,830	8,352	0,00431	2,642	44,02	2,45	1,14
195	8,37	4,862	7,068	0,00342	2,064	72,03	3,72	0,99*
241	8,66	6,047	8,697	0,00321	1,932	75,88	3,77	0,98*
$t = 105°$ C						Катализатор тот же		
145	4,35	—	—	0,00577	5,74	8,1	1,47	0,47
177	7,583	13,54	19,61	0,00359	6,626	7,84	0,81	0,52
$t = 124°$ C						Катализатор тот же		
139	8,143	13,094	19,45	0,00328	7,662	31,73	0,64	2,45
—	—	—	—	0,00299	6,763	34,00	0,66	2,30

* Опыты проведены с 1,5 г катализатора.

ния циклогексена. Вместо концентрации продукта реакции можно подставить выражение

$$C = \frac{n_1\alpha}{nV}, \tag{2}$$

где n_1 — число молей циклогексена, подаваемого в секунду в реакционную зону;

n — общее число молей смеси циклогексена и разбавителя, подаваемой в секунду;

V — объем одного моля газа при условиях опыта;

α — степень превращения.

В результате подстановки (2) в (1) получаем соотношение:

$$\frac{n_1 d\alpha}{nV d\tau} = k. \tag{3}$$

После интегрирования выражения (3) получаем:

$$k = \frac{n_1\alpha}{nV\tau}, \tag{4}$$

так как $\tau = \frac{\varphi}{nV}$, где φ — свободный объем в зоне контакта, то

$$k = \frac{n_1 \alpha}{\varphi}.$$

Это означает, что константа скорости реакции нулевого порядка выражается числом молей циклогексена, прореагировавших в секунду и отнесенных к единице объема реакционного пространства: так как $C_0 = \frac{n_1}{nV}$, то из (4) следует, что

$$\alpha = \frac{k}{C_0} \tau.$$

Откладывая на графике степень превращения против времени контакта, получаем в случае нулевого порядка прямую линию, тангенс угла наклона которой тем меньше, чем больше начальная концентрация реагирующего вещества.

Диспропорционирование в присутствии разбавителей

Выяснение влияния продуктов реакции (бензола и циклогексана) на скорость процесса диспропорционирования водорода в циклогексене производилось на установке с двумя гуськами, в одном из которых был циклогексен, в другом бензол или циклогексан.

Азот из баллона поступал в две независимые очистительные установки и проходил через реометры и гуськи с веществами, унося их пары, которые смешивались в реакционной трубке.

Для этой цели в трубку было впаяно разветвление с двумя шлифами, обогреваемое во избежание конденсации паров. Трубка соединялась с гуськами на шлифах.

Расчет средней концентрации циклогексена и бензола производился по убыли в весе гуськов после опыта. Степень превращения циклогексена в опытах с бензолом и циклогексаном вычислялась по формуле:

$$\alpha = \frac{a_0 - a_1}{a_0},$$

где a_0 — содержание циклогексена в смеси бензол (циклогексан)-циклогексен до реакции в весовых процентах; a_1 — содержание циклогексена в конденсате после реакции в весовых процентах.

Перед проведением каждого опыта со смесью предварительно испытывалась активность катализатора по отношению к циклогексену, разбавленному только азотом, затем на той же порции катализатора проводился опыт со смесью, после чего снова проверялась активность катализатора.

Результаты опытов приведены в табл. 6 и 7.

Отметим, что в опытах были использованы смеси, в которых содержалось 50% бензола или циклогексана. Этих количеств оказалось достаточно для выяснения роли продуктов реакции, поскольку при полном диспропорционировании не может образоваться больше 33% бензола и 66% циклогексана.

Из табл. 6 и 7 видно, что скорость диспропорционирования водорода в циклогексене при условии разбавления его бензолом или циклогексаном, совпадает со скоростью реакции при разбавлении только азотом. Это действительно показывает, что реакция протекает без торможения ее продуктами и что бензол и циклогексан ведут себя как инертные разбавители.

Это подтверждает выводы предыдущего параграфа о нулевом порядке реакции диспропорционирования циклогексена на платине.

В соответствии с установленным нулевым порядком реакции величины $n_1\alpha$, приведенные в последнем столбце табл. 1—4 и отнесенные к единице (1 г) катализатора, выражают константы скорости изученного процесса.

Таблица 6

Диспропорционирование водорода в циклогексене в присутствии азота и циклогексана. $T = 115°$ С

Катализатор № 2. (4% Pt на пемзе). Объем катализатора — 3 мл

	Обозначения	Состав смеси					
		$N_2 + C_6H_{10}$	$N_2 + C_6H_{10} + C_6H_{12}$	$N_2 + C_6H_{10}$	$N_2 + C_6H_{10} + C_6H_{12}$	$N_2 + C_6H_{10}$	$N_2 + C_6H_{10} + C_6H_{12}$
Продолжительность опыта в мин.	t	122	40	180	51	210	49
Скорость дозировки веществ в мол/сек.·10^6: циклогексен	n_1	4,565	4,553	1,751	1,751	1,762	1,762
азот	n_2	60,2	60,20	30,71	30,71	30,87	30,87
циклогексан	n_3	—	4,116	—	1,789	—	1,701
% циклогексена в смеси с C_6H_{12}	—	—	52,28	—	48,20	—	50,27
$\frac{N_2}{C_6H_{10}}$	—	13,19	13,19	19,55	17,55	17,53	17,53
$\frac{N_2+C_6H_{12}}{C_6H_{10}}$	—	—	14,10	—	19,06	—	18,49
Суммарный объем газовой смеси в литрах за опыт при Н.Т.Д.	—	10,626	3,707	7,856	2,347	9,217	2,260
при усл. реакции	nV*	15,23	5,304	11,24	3,358	13,20	3,226
Исходная конц. C_6H_{10} в мол/л смеси при условиях реакции . .	C_0	0,00219	0,00207	0,00168	0,00156	0,00168	0,00162
Время контакта в сек.	τ	0,72	0,68	1,41	1,36	2,15	2,05
% превращения циклогексена	$100\,\alpha$	27,42	26,90	66,93	68,5	92,23	91,25
Число молей C_6H_{10}, превращающихся в секунду (на 1 г катализатора)·10^6 . . .	$n_1\alpha \cdot 10^6$	1,250	1,228	1,17	1,198	1,08	1,07

* $n = n_1 + n_2 + n_3$.

В табл. 8 приведены средние величины констант скоростей реакции диспропорционирования циклогексена, полученных на основании данных табл. 1—3. В табл. 8 приведены значения предэкспоненциального фактора k_0, вычисленного на 1 г катализатора по уравнению Аррениуса.

Зависимость $\lg k$ от $\frac{1}{T}$ для интервала 105—124°С представлена на рис. 5. Как видно из рис. 5, средние величины констант удовлетворительно укладываются на прямую линию.

Обсуждение результатов

Экспериментальные данные, полученные в интервале температур 105—124° С, показали, что реакция диспропорционирования водорода в циклогексене на платине протекает по нулевому порядку.

С точки зрения кинетики контактно-каталитических реакций, базирующейся на изотерме адсорбции Лэнгмюра, нулевой порядок означает, что поверхность катализатора в интервале изученных температур пол-

Таблица 7

Диспропорционирование водорода в циклогексене в присутствии азота и бензола, $T = 115°$ C

3 мл катализатора № 2 (4,0% Pt на пемзе)

	Обозначения	$N_2+C_6H_{10}$	$N_2+C_6H_{10}+C_6H_6$	$N_2+C_6H_{10}$	$N_2+C_6H_{10}+C_6H_6$
Продолжительность опыта в мин.	t	166	91	138	97
Скорость дозировки веществ в мол/сек · 10^6: циклогексен	n_1	2,023	2,023	1,652	4,296
азот	n_2	31,14	31,14	32,87	60,92
бензол	n_3	—	2,046	—	4,075
% циклогексена в смеси с бензолом	—	—	50,93	—	52,56
$\frac{N_2}{C_6H_{10}}$	—	15,42	15,42	19,89	14,18
$\frac{N_2+C_6H_{10}}{C_6H_{10}}$	—	—	16,43	—	14,78
Суммарный объем газовой смеси в литрах за опыт: при Н.Т.Д.	—	7,404	4,309	6,407	9,0339
при условиях опыта	nV	10,74	5,246	9,105	13,16
Исходная концентрация циклогексена в мол/л смеси при условиях опыта	C_0	0,00187	0,00177	0,00150	0,00190
Время контакта в сек.	τ	1,40	1,32	1,36	0,66
Процент превращения циклогексена	100α	50,87	54,54	61,72	27,42
Число молей циклогексена, превращающихся в сек., на 1 г катализатора	$n_1\alpha \cdot 10^6$	1,03	1,102	1,02	1,19

Таблица 8

t °C	$k \cdot 10^6$	lg k	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$E_{ср}$	k_0
105	0,363	7,5599	2,646	—	$1,85 \cdot 10^6$
115	0,740	7,8722	2,577	22000	$1,78 \cdot 10^6$
124	1,475	6,1688	2,519	—	$1,98 \cdot 10^6$
					$1,9 \cdot 10^6$

ностью покрыта циклогексеном. Отсутствие торможения продуктами реакции — бензолом и циклогексаном — показывает, что циклогексен значительно сильнее адсорбируется на платине, чем бензол и циклогексан, и вытесняет эти молекулы с поверхности катализатора.

Циклогексен, бензол и циклогексан соответственно их химической природе должны адсорбироваться на поверхности катализатора с различной силой. По возрастанию силы адсорбции их можно расположить в следующем порядке: циклогексан — бензол—циклогексен.

Естественно ожидать, что специфической адсорбции циклогексена, при которой молекула связана с двумя атомами катализатора по месту двойной связи, будет способствовать при одинаковых условиях относительно бо́льшая теплота адсорбции и больший коэффициент адсорбции, чем у бензола и циклогексана.

Хемосорбцию бензола с образованием адсорбционного соединения затрудняет необходимость затраты ~34 кал/моль на преодоление энергии резонанса (разность между энергией резонанса бензола и циклогексадиена).

У циклогексана теплота адсорбции и коэффициент адсорбции, соответствующий продолжительности жизни адсорбированной молекулы на поверхности, должны быть меньше, чем у бензола. Разница в величинах коэффициентов адсорбции бензола и циклогексана проявляется в нулевом порядке реакции гидрирования бензола на металлах.

Так как с повышением температуры адсорбционные коэффициенты уменьшаются, то адсорбция может перейти в слабую при более высокой температуре. Более сильная адсорбция бензола по сравнению с циклогексаном при температурах гидрирования может оказаться при 300° С сравнимой с адсорбцией циклогексана. Обе они, повидимому, становятся малыми величинами.

Такой подход к характеристике молекул циклогексана, бензола и циклогексена позволяет объяснить особенности процессов дегидрирования циклогексана и диспропорционирования циклогексена на платине.

Как известно, из одних кинетических данных еще нельзя получить представления о механизме процесса, однако предположения в пользу того или иного механизма должны быть оправданы кинетическими данными.

Можно предположить следующую схему механизма процесса диспропорционирования.

Поверхность катализатора покрыта молекулами циклогексена, адсорбированными химическими силами и ориентированными преимущественно двойной связью к катализатору. Часть молекул циклогексена, которая при попадании на поверхность ориентирована группой $\diagdown CH_2 - CH_2 \diagup$, дегидрируется с одновременной передачей водорода другой молекуле циклогексена.

Отрыв атомов водорода от молекулы циклогексена может привести к появлению водорода в адсорбционном слое, однако выделение его в газовую фазу в условиях диспропорционирования невозможно.

Находящаяся вблизи водорода химически адсорбированная молекула циклогексена может присоединить атомы водорода, образуя циклогексан.

Аналогичным образом молекула циклогексадиена может отдать 2 атома водорода через посредство катализатора другой молекуле циклогексена или циклогексадиена.

Такой механизм может быть изображен схематически:

а) C_6H_{10} (газ) $\rightarrow C_6H_{10}$ (адс.)

б) C_6H_{10} (адс.) $\rightarrow C_6H_8$ (адс.) $+ 2H$ (адс.)

в) C_6H_{10} (адс.) $+ 2H$ (адс.) $\rightarrow C_6H_{12}$ (адс.) $\rightarrow C_6H_{12}$ (газ)

г) C_6H_8 (адс.) $\rightarrow C_6H_6$ (адс.) $+ 2H$ (адс.)

д) C_6H_{10} (адс.) $+ 2H$ (адс.) $\rightarrow C_6H_{12}$ (адс.) $\rightarrow C_6H_{12}$ (газ)

Предположение о том, что реакция диспропорционирования состоит из двух последовательных реакций, а не одной [8], согласуется с опытами Н. Д. Зелинского и Г. С. Павлова [9] по диспропорционированию циклогексадиена, где была обнаружена экспериментально ступенчатость в этом процессе.

Для сочетания опытного факта — наличия нулевого порядка реакции диспропорционирования с представлением о механизме протекания реакции на поверхности платины требуются дальнейшие исследования, хотя нулевой порядок и не противоречит общей изображенной нами схеме.

Выводы

1. Изучена кинетика реакции диспропорционирования водорода в циклогексене на платинированной пемзе при температурах 105—124° С в проточной системе при разбавлении азотом. В указанном интервале температур реакция протекает по нулевому порядку.

Разбавление исходного циклогексена продуктами реакции — бензолом и циклогексаном — не влияет на скорость процесса.

2. Кинетика реакции диспропорционирования может быть выражена уравнением Аррениуса, причем $k = 1{,}9 \cdot 10^6 e^{\frac{-22000}{RT}}$ мол/сек на 1 г катализатора.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Лаборатория гетерогенного
катализа
Москва

Поступила
25.X.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Я. Каган и Р. М. Флид, Журн. физ. хим., 20, 503, 1946.
2. Н. Д. Зелинский, Ber., 58, 185, 1925.
3. Р. Я. Левина, Успехи химии, 11, вып. 1, 1942.
4. M. Mugdan a. Y. Sixt, Angew. Chemie, 46, 90, 1933.
5. Синтезы органических препаратов, т. 1, стр. 240, 1932.
6. Н. А. Щеглова, Диссертация. Физико-химический институт им. Карпова, М., 1948.
7. Г. Д. Гальперн и Е. В. Виноградова, Химия твердого топлива, 8, 384, 1937.
8. ЖРФ-ХО, 61, 909, 1929.
9. Н. Д. Зелинский и Г. С. Павлов, Ber., 57, 1066, 1924.

ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ЖЕЛЕЗЕ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

В. И. Веселовский

Влияние излучения на электрохимические процессы, протекающие на железном электроде в растворах электролитов, систематически не исследовалось, несмотря на значительный интерес этого объекта.

В работах Баннистера и Ригби [1, 2] указывается на изменение скорости коррозии железа, находящегося в различных условиях аэрации, под действием света. Однако эти исследования носят сугубо технический и качественный характер и на их основе трудно сделать заключение о механизме явления.

С точки зрения развиваемых нами представлений о механизме действия излучения на электрохимические процессы особенный интерес представляли фотоэлектрохимические свойства пассивированного железа и вообще железа, покрытого окисными пленками, так как именно системы Me. Me O. раствор — проявляют высокую фотогальваническую активность, как это установлено нами в ряде исследований [3,4]. Экспериментальная методика в основных чертах не отличалась от применявшейся в наших предыдущих работах [3, 4]. Измерялись величины: ΔV_c — изменение потенциала электрода, при воздействии излучения, постоянной интенсивности, при данном значении поляризующего тока; ΔI_c — прирост силы тока при облучении, при сохранении постоянного значения потенциала; величина $\frac{\Delta V}{\Delta t}$ — скорость изменения потенциала электрода при воздействии излучения, измерявшаяся осциллографически.

Железо пассивировалось (покрывалось окисной пленкой) либо анодной поляризацией, либо прогревом на воздухе.

В настоящей работе при фотоэлектрохимических исследованиях была также применена перекись водорода как фактор, заменяющий анодную поляризацию в создании фотогальванически активного комплекса.

Фотогальванические свойства оксидированного и анодно поляризованного Fe-электрода

Пластинка хильгеровского железа поверхности $S = 0{,}25 \cdot 2 \cdot 2 = 1$ см² (по форме пучка света, получаемого из щели монохроматора) очищалась механически и помещалась в реакционный сосуд с вспомогательными электродами для поляризации и измерения потенциала.

Раствор — 1*N* NaOH.

Предварительные опыты показали, что фотогальваническая активность железа обязана прежде всего присутствию на его поверхности окисной пленки. Катодно поляризованное железо не изменяло потенциала под действием света; механически зачищенное железо показывало незначительные эффекты — порядка милливольта; анодно поляризованное железо до потенциала выделения кислорода или, в особенности, железо, прогретое на воздухе, до появления первых интерференционных цветов, показывало высокую чувствительность к излучению оптических частот. Потенциал железной пластинки, оксидированной прогревом на воздухе и анодно поляризованной в растворе щелочи до потенциала 1,3—1,4 V, против водород-

ного, в том же растворе, при облучении электрода конденсированным белым светом изменял значение до 0,7—0,8 V против водородного.

Количественные измерения были проведены прежде всего по определению спектральной чувствительности фотоэлектрохимического процесса изучаемой системы $Fe \cdot Fe_2O_3$ — раствор NaOH. На рис. 1 приведена типичная кривая, дающая зависимость квантового выхода эффекта η (рассчитанного на падающий свет) от длины волны подаваемого излучения.

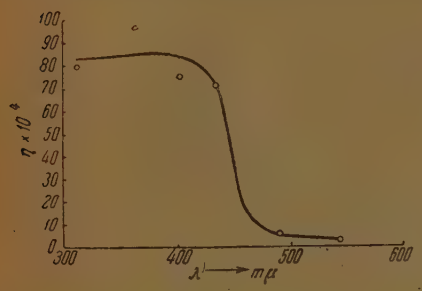


Рис. 1. Спектральная чувствительность фотоэлектрохимического процесса на электроде $Fe.Fe_2O_3$

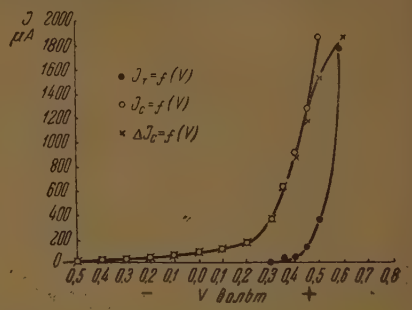


Рис. 2. Зависимость величин фотоэлектрохимического и электрохимического токов от потенциала электрода $Fe.Fe_2O_3$

Таким образом, установлено, что красная граница фотоэлектрохимического процесса на электроде $Fe.Fe_2O_3$ проходит в области $\lambda \simeq 460 m\mu$ и имеет крутой подъем. Ход кривой спектральной чувствительности процесса в области глубокого ультрафиолета не уточнен. На основе излагаемых ниже положений о механизме фотоэлектрохимического процесса на железном электроде мы идентифицируем спектральную чувствительность фотогальванического эффекта на изучаемой системе со спектром поглощения Fe_2O_3. К сожалению, мы не имеем независимо полученных данных о спектре поглощения кислородных соединений железа и лишены возможности проверить высказанное утверждение, как это было проделано в случае системы Zn . ZnO — раствор NaOH [4]. Спектральная чувствительность фотогальванического эффекта железного электрода, пассивированного (покрытого кислородной пленкой) анодной поляризацией и оксидированного прогревом на воздухе при $t = 300°$ — одинаковы.

Следующая количественная зависимость была установлена между величиной фотоэлектрохимического тока и потенциалом электрода. На рис.2 приведена зависимость темнового тока от потенциала $I_т = f(V)$; светового тока $I_c = f(V)$ и интересующая нас зависимость прироста тока при облучении системы $\Delta I_c = f(V)$, — для анодно поляризованного, оксидированного, железного электрода в 1 N растворе NaOH . Ток дан в μA, потенциал выражен против Ag . Ag_2O-электрода.

Кривая $\Delta I_c = f(V)$ имеет две резко различные ветви. I часть при потенциалах до начала выделения кислорода, которую мы связываем с областью образования пленки высших кислородных соединений железа, и часть II — область стационарного выделения кислорода.

В первой части кривой $\Delta I_c = f(V)$ выполняется линейная зависимость между потенциалом электрода и величиной фотоэлектрохимического тока при постоянной интенсивности облучения. Напрашивается вывод, что в области образования поверхностных окислов железа от $V = -0,5$ вольт до $V = +0,2$ вольт против Ag.Ag_2O-электрода суммарный эффект действия излучения сводится к развалу окислов, концентрация которых линейно возрастает с потенциалом.

При переходе к области стационарного выделения кислорода (часть II) зависимость скорости, темнового процесса, определяющего выделение кислорода, от потенциала становится экспоненциальной; соответственно изменяется и ход зависимости светового тока от потенциала электрода.

Наблюдаемое здесь много большее увеличение разрядного электрохимического тока при воздействии излучения на анодно поляризованную электрохимическую систему $Fe \cdot Fe_2O_3$ — раствор представляет специальный интерес в связи с проблемой кислородного перенапряжения и будет подробно рассмотрено особо. Здесь уместно отметить, что превышение величины прироста разрядного электрохимического тока над величиной первичного фотоэлектрохимического тока предполагает накопление на электроде в процессе электролиза переходного соединения кислорода с металлом, тормозящего выделение кислорода.

Действие излучения, разрушая фотогальванически активное переходное соединение, изменяет состояние поверхности электрода, на который выделяется кислород, и может привести к такому увеличению разрядного электрохимического тока, которое будет во много раз превышать скорость образования фотоэлектронов, измеряемую истинным первичным фотоэлектрохимическим током и пропорциональную интенсивности облучения.

Существенно для уяснения механизма процесса установление зависимости фотоэлектрохимического изменения потенциала от времени облучения $V_c = f(t_c)$.

Эта зависимость дает также возможность количественно определить фотоэлектрохимическую емкость процесса при различных значениях потенциала электрода, если для них известны величины фототоков.

На рис. 3 приведены осциллограммы изменения потенциала железного оксидированного электрода в 1 N растворе NaOH под влиянием облучения — конденсированного пучка света лампы СВД, отфильтрованного через воду.

Осциллограмма рис. 3, *а* снята для электрода с исходным потенциалом $V = +0{,}3$ вольт против электрода — $Ag \cdot Ag_2O$, поддерживаемым темновым током $I_т = 0{,}1$ μА.

Независимо определенный световой ток для этого электрода при значении потенциала $V_т = V_c = +0{,}3$ вольт равен $\Delta I_c = 500$ μ А. При таких достаточно больших плотностях тока предельное значение фотогальванического изменения потенциала $V_c = 0{,}6$ вольт достигается практически в 1 сек., как это видно из осциллограммы. Вид кривой $V_c = f(t)$ в общем близок к найденному из анализа определяющих ее величин в нашей работе [4]

$$\Delta V_c = \frac{\Delta I_c - I_т}{\Delta I_c} V_0 \left(1 - e^{-\frac{\Delta I_c}{V_0 C} t}\right).$$

Учитывая, что в описываемом случае темновой ток несоизмеримо мал сравнительно с током световым, можно упростить приведенное соотношение, и окончательно получаем:

$$\Delta V_c = V_0 \left(1 - e^{-\frac{\Delta I_c}{V_0 C} t}\right).$$

Однако уже в осциллограмме рис. 3,*а* заметен разрыв хода кривой в первый момент включения облучения и сразу после выключения воздействующего света.

Осциллограмма рис. 3, *b* снята для случая со значительно меньшими световыми токами $\Delta I_c = 80$ μА и, следовательно, с более медленным установлением предельного значения светового потенциала. За 3 сек. изменение потенциала под действием излучения $\Delta V_c = 0{,}35$ вольт.

Из вида осциллограммы рис. 3, *b* ясно, что изменение потенциала электрода за время облучения определяется двумя процессами, резко отличными

по значению скорости изменения потенциала. Так как по известной формуле скорость изменения потенциала определяется величиной тока и емкостью системы; $\frac{dV_c}{dt} = \frac{I}{C}$, то для объяснения вида осциллограмм, имеющих резкое изменение наклона кривой $\Delta V_c = f(t)$, необходимо принять либо резкое изменение величины фотоэлектрохимического тока с потенциалом, либо резкое изменение емкости процесса (либо то и другое вместе).

Действительно, как это видно из рис. 2, кривая $\Delta I_c = f(V)$ имеет резкое изменение в области потенциала $V \simeq 0{,}3$ вольт, однако наличие быстрого изменения потенциала и при выключении облучения исключает объяснение разницы в скоростях процесса только за счет изменения величины светового тока. Второй величиной, определяющей скорость изменения потенциала при данной интенсивности облучения, является электрохимическая емкость системы. Для участка медленного изменения светового потенциала электрода (пологая часть осциллограммы рис. 3, *b*), вычисленное значение электрохимической емкости $C \simeq 100\ \mu\Phi/см$. Емкости процессов при включении и выключении облучения количественно не могут быть определены из приведенных осциллограмм, но приближенно можно сделать заключение, что величина емкости этих участков меньше значений пологой части по крайней мере в 10 раз.

Если величины $C \simeq 100\ \mu\Phi/см^2$ вполне удовлетворительно характеризуют электрохимические процессы на электроде, то значения $C \simeq 10/\mu\Phi$ и меньше могут быть отнесены к изменению перепада потенциала на границе металл/окись металла или изменению перепада потенциала в объеме окиси металла.

Фотоэлектрохимическое поведение железного электрода в присутствии H_2O_2

Оксидированный железный электрод приобретал фотогальваническую активность при анодной поляризации. Было предположено, что перекись водорода может создавать аналогичные условия на границе электрода с раствором, т. е. создавать потенциал-определяющие кислородные соединения на электроде, распадающиеся в результате фотоэлектрохимического процесса. Предварительные опыты действительно показали следующее:

1. Железный окисидированный электрод $S = 1\ см^2$ в растворе 1 *N* NaOH объемом 2—3 $см^3$, к которому добавлена перекись водорода 0,1 $см^3$ 30 %, приобретает устойчивое значение потенциала отрицательнее 0,2—0,3V против $Ag.Ag_2O$-электрода. Потенциал электрода зависит от концентрации H_2O_2 (с увеличением концентрации он становится положительнее) и выдерживает достаточно большие как катодные, так и анодные поляризации.

2. Облучение белым светом, отфильтрованным через стекло и воду, приводит к четкому изменению потенциала электрода на 0,2—0,3 V. Затемнение возвращает электрод к исходному значению потенциала. Явление наблюдается без внешней поляризации системы, что особенно существенно, так как отсутствуют перепады потенциала, связанные с прохождением тока, усложняющие анализ механизма эффекта.

Количественные измерения были в первую очередь посвящены определению спектральной чувствительности открытого явления.

Применением стеклянной оптики было исключено излучение, могущее непосредственно воздействовать на H_2O_2.

Красная граница фотоэлектрохимического процесса на электроде из оксидированного железа в щелочи в присутствии H_2O_2 оказалась идентичной красной границе фотогальванического эффекта оксидированного железа в растворе щелочи без H_2O_2, но с применением анодной поляризации электрода (рис. 1). Таким образом, можно заключить, что в обоих случаях

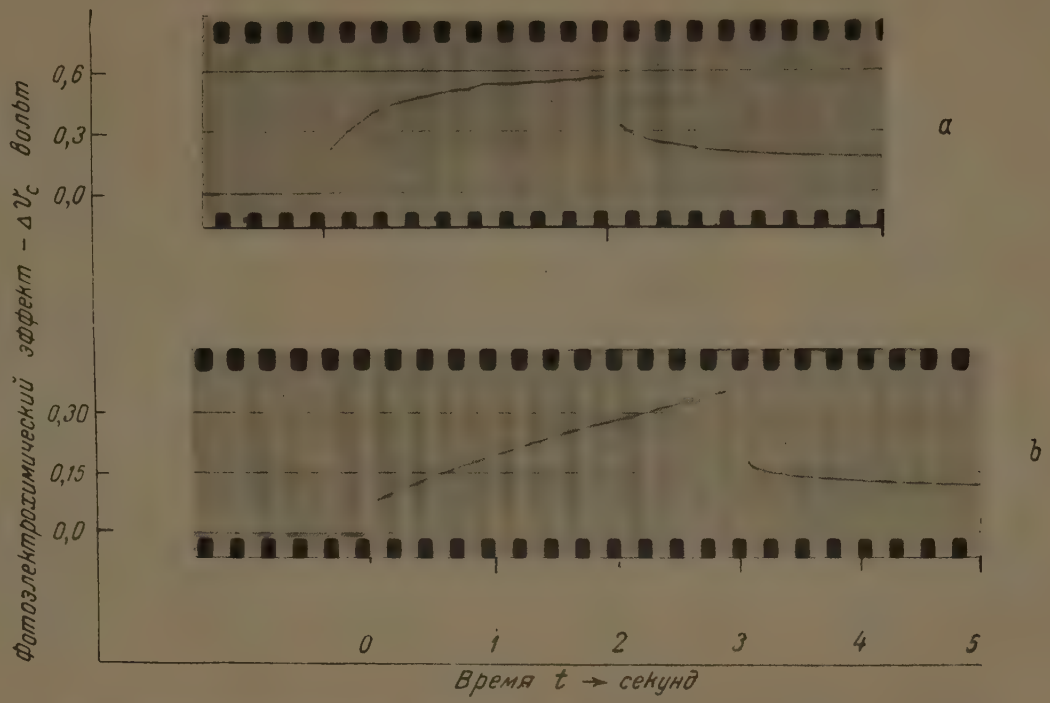


Рис. 3. Осциллограммы изменения потенциала электрода $Fe.Fe_2O_3$ при действии излучения

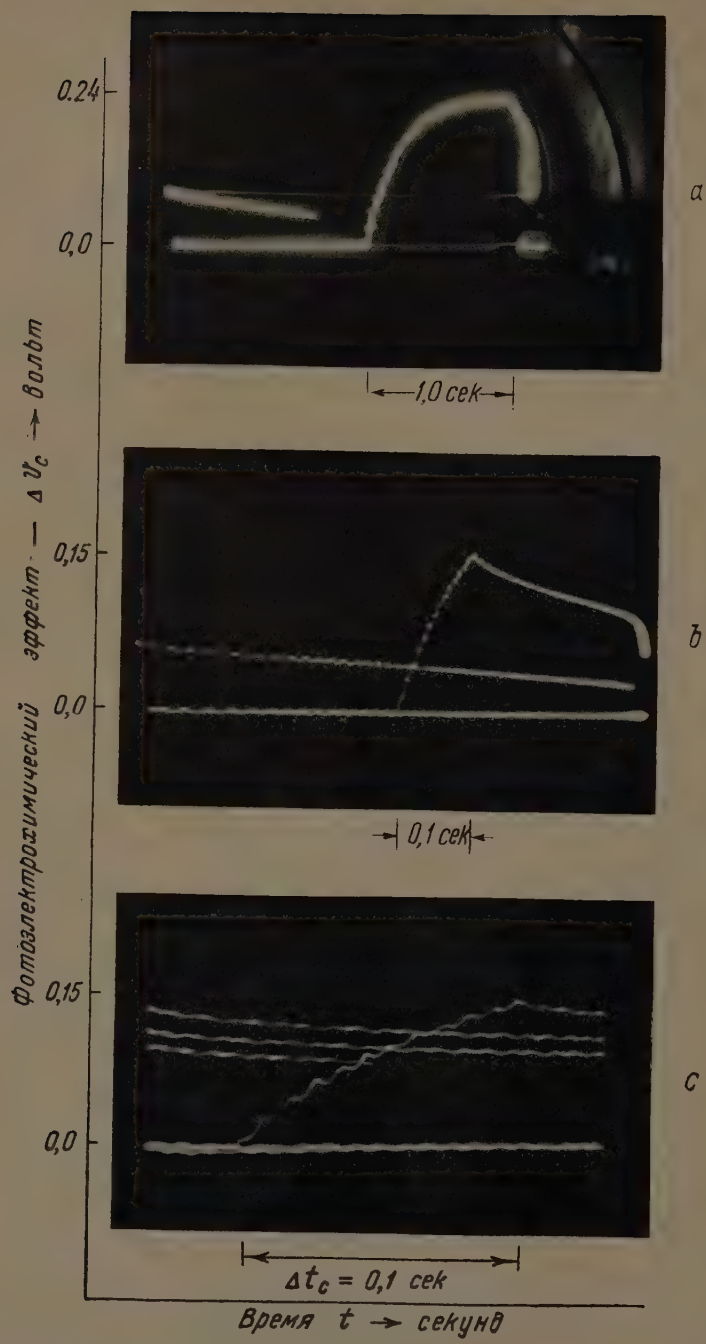


Рис. 6. Осциллограммы изменения потенциала электрода $Fe.Fe_2O_3$ при действии излучения в присутствии перекиси водорода

ответственной за возникновение фотоэлектрохимического процесса является одна и та же компонента системы. В случае сенсибилизационного механизма процесса спектральная чувствительность будет определяться спектром поглощения подкладки, полупроводника—оксида железа; при наличии прямого воздействия излучения на высшие кислородные соединения железа, определяющие потенциал, необходимо принять их идентичность в обоих случаях.

Следующая серия количественных измерений была посвящена установлению зависимости фотоэлектрохимического процесса от потенциала системы на железном оксидированном электроде в щелочи в присутствии H_2O_2.

На рис. 4 приведены зависимости: темнового электрохимического тока от потенциала электрода $I_т = f(V)$; общего светового тока $I_с = f(V)$; прироста фотоэлектрохимического тока при облучении системы от потенциала электрода $\Delta I_с = f(V)$.

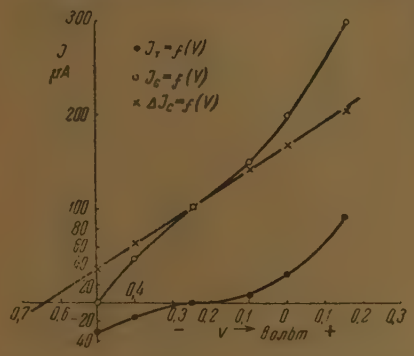


Рис. 4. Зависимость величин фотоэлектрохимического и электрохимического токов от потенциала электрода $Fe.Fe_2O_3$ в присутствии перекиси водорода в растворе

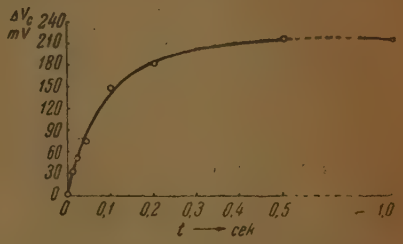


Рис. 5. Зависимость величины изменения потенциала электрода $Fe.Fe_2O_3$ от времени действия излучения в присутствии перекиси водорода

Шкала ординат дана в μA тока, по абсциссе отложены значения потенциала электрода $Fe \cdot Fe_2O_3$ против $Ag \cdot Ag_2O$-электрода. Ход кривой $I_т = f(V)$ характеризует собой устойчивость потенциала железного оксидированного электрода в присутствии H_2O_2 и дает представление о скорости темновых электрохимических процессов на электроде.

Наиболее характерной является линейная зависимость $\Delta I_с = f(V)$ в приведенной области потенциалов. Существенно, что и при более высокой анодной поляризации, когда ход светового тока $I_с$ и темнового тока $I_т$ с увеличением потенциала приобретает явно экспоненциальный характер, величина фотоэлектрохимического тока $\Delta I_с = I_с - I_т$ сохраняет, повидимому, линейный ход; однако последнее утверждение требует дополнительной проверки, так как измерения здесь менее точны.

Значительное внимание по изложенным выше причинам было уделено исследованию зависимости нарастания фотогальванического эффекта от времени воздействия излучения. Применявшийся ранее для этих целей струнный гальванометр был заменен катодным осциллографом.

На рис. 5 приведена кривая зависимости изменения потенциала электрода $Fe \cdot Fe_2O_3$ в щелочи в присутствии H_2O_2 от времени облучения, полученная методом замера эффекта отдельных малых экспозиций различной длительности. Вследствие световой инерции экрана осциллографа можно легко визуально замерить максимальное значение эффекта до экспозиций в 0,01 сек. Значения емкости, вычисленные из полученной таким образом в первом приближении зависимости $\Delta V_с = f(t)$ и на основании независимо определенных величин фотоэлектрохимического тока, для началь-

ной части эффекта равны $C \simeq 50\ \mu\Phi/см^2$. Резкого деления на два процесса, как это было установлено в случае анодно поляризованного электрода $Fe \cdot Fe_2O_3$, здесь не замечено. На рис. 6 представлена серия осциллограмм (*a*, *b*, c). Ось абсцисс дает время процесса, по оси ординат отложены величины изменения потенциала электрода под действием облучения в вольтах.

Варьируя горизонтальную скорость луча осциллографа и время экспонирования электрода, можно получить полное представление о ходе фотоэлектрохимического изменения потенциала. (На осциллограммах 6,*a* и 6,*b* из-за технического несовершенства прибора электронный луч замедлял свою скорость к концу пути, что несколько искажает рисунки, однако легко может быть учтено при анализе осциллограмм.)

Наиболее существенным выводом из приведенных осциллограмм рис. 6 является отсутствие разрыва в скоростях изменения потенциала облучаемого электрода, характерного для кривых нарастания эффекта с применением анодной поляризации (без перекиси водорода) рис. 3. Эффективный фотоэлектрохимический ток для приведенных осциллограмм имел значение $\Delta I_c = 70\ \mu A$. Вычисленное значение электрохимической емкости процесса для начальной части эффекта имеет величину

$$C = \frac{\Delta I_c}{\frac{dV}{dt} S} = 50 \mu\ \Phi / см^2.$$

Из величины емкости процесса можно сделать заключение, что фотогальванический эффект на электроде $Fe \cdot Fe_2O_3$ в щелочи в присутствии H_2O_2 определяется протекающими электрохимическими реакциями.

Зависимость $\Delta V_c = f(t)$, вычисленная на основе фотоэлектрохимических параметров системы, по выведенной ранее формуле (4):

$$\Delta V_c = V_0 \left(1 - e^{-\frac{\Delta I_{c_0}}{V_0 C} t}\right)$$

дает хорошее совпадение с осциллограммами (рис. 5 и 6).

Механизм фотоэлектрохимического процесса на электроде $Fe.Fe_2O_3$ в присутствии H_2O_2

Наиболее существенной из установленных экспериментально закономерностей изучаемого эффекта является существование линейной зависимости между приростом тока под влиянием облучения и потенциалом электрода:

$$\Delta I_c = \alpha V.$$

Как видно из рис. 4, эта зависимость сохраняется в достаточно широком интервале потенциалов и проникает в область, где темновой процесс имеет явно выраженную экспоненциальную зависимость тока от потенциала.

В этом интервале потенциалов, судя по кривым заряжения электрода $Fe \cdot Fe_2O_3$ в щелочи, происходит создание пленки высшего кислородного соединения типа $Fe \cdot Fe_2O_3$ (0), причем зависимость между количеством пропущенного электричества, т. е. степенью покрытия электрода высшим кислородным соединением и потенциалом электрода линейна

$$V = \beta\theta_{Fe.Fe_2O_3(O)}.$$

На основании этих двух экспериментальных закономерностей можно предположить, что линейная зависимость прироста фотоэлектрохимического тока под действием излучения J на электроде $Fe \cdot Fe_2O_3$ от потенциала определяется тем, что величина квантового выхода процесса γ непосредственно линейно зависит от степени покрытия электрода фотогальванически активными комплексами:

$$\gamma = \frac{\Delta I_c}{J} = k\theta_{Fe.Fe_2O_3(O)}.$$

Простейшим из предложенных механизмов распада перекиси водорода в растворах, на металлах и их оксислах, является схема последовательного окисления и восстановления электрода-катализатора молекулой H_2O_2, играющей, таким образом, последовательно роль окислителя и восстановителя в зависимости от попадания на различные места поверхности катализатора.

Несмотря на недостаточность этих представлений [5], ими можно воспользоваться для трактовки основных закономерностей фотоэлектрохимического процесса.

В рассматриваемом случае, следуя вышеизложенному, можно записать:

$$\text{а)}\ Fe.Fe_2O_3 + H_2O_2 \rightarrow Fe.Fe_2O_3(O) + H_2O,$$

$$\text{б)}\ Fe.Fe_2O_3(O) + H_2O_2 \rightarrow Fe.Fe_2O_3 + H_2O + O_2\uparrow$$

В каком состоянии находится связанный на электроде кислород — адсорбированном или вступившим в химическую связь, мы не уточняем.

Потенциал электрода определяется степенью покрытия поверхности активными кислородными комплексами. Степень заполнения поверхности в свою очередь зависит, как это легко показать, от соотношения констант скоростей образования и распада окислов.

Не входя в тонкости механизма процесса, на основе предыдущего можно записать:

$$v_1 = \frac{d\,[Fe_2O_3(O)]}{dt} = k_1 c_{H_2O_2} e^{-\theta},$$

т. е. скорость образования активных кислородных соединений пропорциональна концентрации H_2O_2 и экспоненциально уменьшается с ростом степени заполнения поверхности электрода-катализатора θ

$$v_2 = -\frac{d\,[Fe_2O_3(O)]}{dt} = k_2 c_{H_2O_2} e^{\theta},$$

т. е. скорость темнового распада активных кислородных соединений пропорциональна концентрации H_2O_2 и экспоненциально растет с увеличением заполнения поверхности активными окислами.

Воздействие излучения будет сводится к увеличению скорости распада кислородного, фотогальванически активного комплекса, т. е. ускорять реакцию б), что в свою очередь должно привести к уменьшению стационарной степени покрытия электрода высшим кислородным соединением и сдвинуть потенциал электрода в отрицательную сторону.

Аналогично предыдущему можно записать:

$$v_3 = -\frac{d\,[Fe_2O_3(O)]}{dt} = k_3 J\theta,$$

т. е. скорость распада активных кислородных комплексов под действием излучения будет пропорциональна покрытию поверхности кислородом и для не очень больших интенсивностей облучения J пропорциональна интенсивности облучения.

Условием стационарности для облучаемого электрода будет

$$v_1 = v_2 + v_3$$

или

$$k_1 c_{H_2O_2} e^{-\theta} = k_2 c_{H_2O_2} e^{\theta} + k_3 J\theta,$$

так как стационарная степень заполнения поверхности облучаемого электрода мала, то можно воспользоваться разложением в ряд экспонента и тогда получаем:

$$\theta_c = \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2 + k_3 \frac{J}{c_{H_2O_2}}}.$$

Принимая линейную связь потенциала с заполнением поверхности $V = \beta\theta$ и объединяя постоянные, получаем:

$$V = \frac{a}{b + \frac{J}{c_{H_2O_2}}},$$

где

$$a = \beta \frac{k_1 - k_2}{k_3} \quad \text{и} \quad b = \frac{k_1 + k_2}{k_3}.$$

Учитывая, что при $J = 0$ потенциал электрода должен иметь исходное темновое значение $V_т$, определяем из этого соотношения константу a; таким образом окончательно получаем следующий вид зависимости потенциала облучаемого электрода-катализатора от введенных параметров системы:

$$V_c = \frac{V_т}{1 + A \frac{J}{c_{H_2O_2}}}.$$

В случае применения внешней поляризации электрода фотоэлектрохимический ток $\Delta I_c = I_c - I_т$, необходимый для поддержания потенциала электрода на свету при том же значении, что и в темноте, измеряет, по нашим представлениям, количество поверхностных окислов, распадающихся под действием света.

Аналогично предыдущему можно составить уравнение, определяющее стационарное состояние облучаемого электрода при наличии внешней поляризации:

$$k_1 c_{H_2O_2} e^{-\theta} + I_c = k_2 c_{H_2O_2} e^{\theta} + k_3 J\theta.$$

Откуда

$$I_c = k_2 c_{H_2O_2} e^{\theta} - k_1 c_{H_2O_2} e^{-\theta} + k_3 J\theta.$$

Но в соответствии с вышеизложенным

$$k_2 c_{H_2O_2} e^{\theta} - k_1 c_{H_2O_2} e^{-\theta} = I_т,$$

т. е. для поддержания потенциала на заданном значении темновой ток компенсирует разницу в скорости распада и образования активных окислов на электроде.

Следовательно,

$$I_c = I_т + k_3 J\theta$$

или

$$I_c - I_т = \Delta I_c = k_3 J\theta.$$

На основании вышеприведенной линейной зависимости $V = \beta\theta$ окончательно получаем:

$$\Delta I_c = BJV.$$

Таким образом, введенное представление о прямой завсимости квантового выхода фотоэлектрохимического процесса от степени покрытия электрода фотогальванически активными комплексами достаточно хорошо объясняет основные наблюдающиеся закономерности этого явления.

Существенным для уяснения природы эффекта является вопрос о механизме поглощения света и передачи энергии к реагирующему, потенциалопределяющему комплексу. Принципиально возможны два механизма:

1. Поглощает излучение сам реагирующий комплекс, т. е. высшее кислородное соединение железа (или кислород, адсорбированный на

$Fe.Fe_2O_3$), определяющее потенциал электрода и присутствующее на электроде в количествах порядка монослоя. Это будет так называемый прямой фотоэлектрохимический процесс; он может реализоваться или по схеме:

$$Fe.Fe_2O_3(O) + h\nu \rightarrow Fe.Fe_2O_3 + O$$

или по схеме

$$Fe.Fe_2O_3(O) + h\nu \rightarrow Fe.Fe_2O_3(O)^*,$$

т. е. первичный акт поглощения излучения приводит к фотодиссоциации кислородного комплекса и выделению атомарного кислорода, последующая реакция которого с перекисью дает молекулярный кислород, или излучение, возбуждая адсорбированный кислород, переводит его в состояние, дающее более эффективные по выходу O_2 соударения с H_2O_2.

2. Второй возможный механизм фотоэлектрохимического процесса в системе типа $Fe . Fe_2O_3$ (0) предполагает поглощение излучения объемом окисла металла (Fe_2O_3), присутствующего на электроде в количествах порядка 100 слоев, с последующей передачей энергии в виде возбужденного электрона и его дефекта к границам раздела металл/ окись металла и окись металла/ раствор. Распад фотогальванически активного комплекса (высшего кислородного соединения железа), находящегося на границе окись металла/раствор, будет вызван изменением электрического поля подошедшим зарядом.

Таким образом, в случае сенсибилизационного механизма фотоэлектрохимического процесса функцию поглощения излучения и потенциалопределяющей электрохимической реакции осуществляют разные компоненты системы, и явление по существу приближается к фотокатализу на окиси металла.

Схематически ход фотоэлектрохимической реакции для этого случая можно записать:

$$\overset{+}{Fe}.Fe_2O_3(\overset{-}{O}) + h\nu \rightarrow \overset{+}{Fe}\overset{e}{.}Fe_2\overset{\oplus}{O}_3(\overset{-}{O}) \rightarrow Fe.Fe_2O_3 + O.$$

Вышеизложенные взгляды на механизм фотоэлектрохимического процесса на электроде $Fe . Fe_2O_3$ в присутствии перекиси водорода полностью применимы и к электродам, где роль окисляющего агента выполняет анодная поляризация. В последнем случае эффект несколько усложняется дополнительными перепадами потенциала за счет проходящего тока поляризации.

Для однозначной идентификации поглощающей компоненты, а следовательно, и предпочтительного выбора одной из вышеизложенных схем механизма фотоэлектрохимического процесса, необходимо знание спектров поглощения кислородных соединений железа и в первую очередь Fe_2O_3. К сожалению, такие данные отсутствуют.

Однако анализ имеющихся у нас результатов и, главное, значительность величины наблюдаемых эффектов (квантовый выход составляет несколько процентов на падающий свет) делают затруднительным объяснение процесса за счет поглощения излучения в монослое самого реагирующего комплекса и заставляют принять, как наиболее вероятный, сенсибилизационный механизм процесса.

Таким образом, принимается, что изучаемая фотоэлектрохимическая реакция проходит по второй из предложенных схем:

$$\overset{+}{Fe}.Fe_2O_3(\overset{-}{O}) + h\nu \rightarrow \overset{+}{Fe}\overset{e}{.}Fe_2\overset{\oplus}{O}_3(\overset{-}{O}) \rightarrow Fe.F_2O_3 + O.$$

Знаки зарядов электрохимической системы изображают направление смещения потенциала под воздействием излучения. Реальное распределение зарядов будет, естественно, определяться исходным электрохимическим состоянием системы.

Имеющиеся качественные наблюдения по зависимости параметров фотоэлектрохимического процесса на электроде $Fe \cdot Fe_2O_3$ от концентрации H_2O_2 не противоречат предложенной схеме механизма процесса. С увеличением концентрации H_2O_2 темновой потенциал системы возрастает медленно (общий интервал изменения потенциала 0,3—0,4 вольт). Световой ток ΔI_c при равной интенсивности излучения с ростом концентрации H_2O_2 возрастает быстро, изменяя свое значение в десятки раз.

Характер изменения темнового тока I_T и фотоэлектрохимического тока ΔI_c с уменьшением концентрации H_2O_2 от C_1 до C_2 показан на рис. 7. Скорость установления эффекта ΔV_c также резко изменяется с концентрацией H_2O_2, протекая доли секунды при больших концентрациях и до десятков секунд при малых.

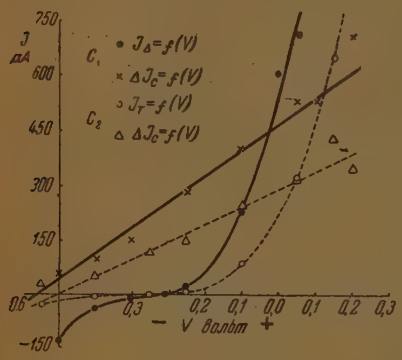


Рис. 7. Характер зависимости фотоэлектрохимического и электрохимического тока на электроде $Fe \cdot Fe_2O_3$ от концентрации перекиси водорода в растворе

Увеличение концентрации H_2O_2 действует как усиление анодной поляризации фотоэлектрохимической системы: световые токи ΔI_c сильно возрастают, но прирост потенциала ΔV имеет максимум, т. е. возрастает не только эффективность, но и суммарная емкость системы [4].

Исследование количественных зависимостей параметров фотоэлектрохимического процесса от концентрации H_2O_2 в растворе представляет существенный интерес, особенно для раскрытия кинетических закономерностей явления и учета роли диффузии.

Изменение под действием излучения потенциала анодно поляризованного железа и железа в присутствии перекиси водорода в растворе электролита заставляет предположить наличие влияния излучения на скорость коррозии железа, особенно запассивированного, в растворе. Наиболее реально влияние излучения на скорость коррозии в случае облучения коротко замкнутых пар дифференциальной аэрации. Настоящая работа дает некоторый материал для объяснения имеющихся наблюдений в этом направлении.

В заключение можно отметить, что так как наблюденное и изученное явление сенсибилизационного фотоэлектрохимического распада перекиси водорода на системе $Fe \cdot Fe_2O_3$ можно трактовать как гетерогенный фотокатализ, то представляет значительный интерес исследовать это явление и обычными химическими методами.

Предварительные опыты показали, что время каталитического распада H_2O_2 на электроде-катализаторе $Fe \cdot Fe_2O_3$ значительно меньше при облучении системы, чем в темноте. Имеющиеся в этом направлении работы, в частности по исследованию фотокаталитического распада H_2O_2 на платине [6, 7], принесли некоторое разочарование в отношении эффектов фотокатализа, однако нам кажется, что неуспех указанных исследований в значительной мере можно отнести за счет специфичных особенностей неудачно выбранного катализатора: металл, платина. Действительно, во-первых, платина является хорошим катализатором распада H_2O_2 и в обычных условиях; следовательно, необходимо очень большое фотокаталитическое изменение скорости, чтобы его однозначно установить; во-вторых, область поглощения платиной излучения начинается в среднем ультрафиолете, где уже поглощает и сама перекись водорода, находящаяся в объеме, что приводит к наложению эффектов, не говоря о невыгодной фильтрации излучения. Наконец, и это самое главное, более вероятно ожидать измене-

ния каталитических свойств под влиянием облучения у полупроводников типа MeO, заведомо изменяющих при облучении свои электрические характеристики, чем у металлов, имеющих устойчивые в отношении облучения электрические параметры. По этой причине эффекты фотокатализа и в газовой фазе в первую очередь можно ожидать на катализаторах полупроводникового типа, в частности, на окисях металлов.

Выводы

1. Железо, анодно пассивированное или оксидированное прогревом на воздухе при последующей анодной поляризации в растворе щелочи, приобретает значительную фотогальваническую активность.

2. Присутствие в растворе перекиси водорода сообщает оксидированному железному электроду высокую фотогальваническую активность без применения анодной поляризации.

Стационарный потенциал электрода $Fe \cdot Fe_2O_3$ в щелочи в присутствии H_2O_2, без поляризации, под влиянием облучения обратимо изменяется на величину $\Delta V_c \simeq 0{,}3$ вольт.

3. Длинноволновая граница фотоэлектрохимического процесса на системе $Fe \cdot Fe_2O_3$, анодно поляризованной, или в присутствии H_2O_2, в растворе щелочи установлена в области $\lambda \simeq 460$ mμ.

4. Принципиальный механизм фотоэлектрохимического процесса на электроде $Fe \cdot Fe_2O_3$ заключается в сенсибилизационном воздействии излучения на высшее кислородное соединение железа, образующееся при анодной поляризации и при действии H_2O_2 на электрод, приводящем к распаду этих потенциалопределяющих соединений.

5. Фотоэлектрохимический, сенсибилизационный распад H_2O_2 является по существу эффектом фотокатализа на катализаторе $Fe \cdot Fe_2O_3$.

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
Лаборатория электрохимии
Москва

Поступила 8.XII.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Bannister a. Rigby, J. Inst. Metals, 58, 227, 1936.
2. Bannister a. Rigby, J. Iron a. Steel Inst., 133, 293, 1936.
3. В. И. Веселовский, Журн. физ. хим., 22, 1302, 1948.
4. В. И. Веселовский, Журн. физ. хим., 22, 1427, 1948.
5. В. А. Ройтер, Журн. физ. хим., 4, 457, 1933.
6. Л. В. Писаржевский, Сборник работ. Изд. Академии Наук УССР, 1936.
7. Я. К. Сыркин и И. Н. Годнев, Журн. физ. хим., 5, 32, 1934.

ФОТОЛИЗ ЭРИТРОЗИНАТА СЕРЕБРА И МЕХАНИЗМ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОГО ФОТОХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГАЛОИДНОГО СЕРЕБРА

С. В. Натансон и Г. Л. Натансон

На основании известных в настоящее время экспериментальных данных, можно считать установленным, что сенсибилизированный фотолиз галоидного серебра является примером истинной сенсибилизации, т. е. что молекула сенсибилизирующего красителя сохраняется в неизмененном виде в результате происходящих при фотолизе процессов. Что касается природы этих последних, то в основном имеются две точки зрения на механизм сенсибилизации. Теория передачи экситона [1, 2] принимает, что краситель не претерпевает никаких изменений, выходящих за рамки обычного оптического возбуждения, и что фотолиз галоидного серебра происходит за счет энергии возбуждения красителя, передаваемой решетке галоидного серебра. Теория передачи электрона [3] считает, что краситель в процессе сенсибилизации теряет и приобретает электроны, и что восстановление галоидного серебра происходит за счет электрона, принимаемого от сенсибилизатора.

Исследования по адсорбции кислых красителей сенсибилизаторов на галоидном серебре показали, что эта адсорбция имеет ионный характер. Таким образом светочувствительным компонентом сенсибилизированного кислыми красителями галоидного серебра является слой анионов красителя, адсорбированных на ионах серебра кристаллической решетки. Эту поглощающую систему можно рассматривать как серебряную соль соответствующего красителя, адсорбированную на поверхности галоидного серебра. В работе одного из нас [4] было показано полное совпадение максимумов поглощения и светочувствительности сенсибилизированного красителями галоидного серебра и серебряных солей соответствующих красителей. Это совпадение служит серьезным аргументом в пользу предположения, что первичный фотохимический акт в обеих системах одинаков. Исходя из этого, можно было считать, что изучение превращений, происходящих с красителем при фотолизе его серебряной соли, должно пролить свет на те превращения, которые испытывает краситель при сенсибилизированном фотолизе галоидного серебра. С этой целью была поставлена настоящая работа по изучению фотолиза серебряной соли сенсибилизирующего красителя эритрозина.

Исследованию подвергались чистые водные суспензии эритрозината серебра в присутствии и в отсутствие растворенного кислорода, а также системы с добавками желатины, ионов серебра, ионов брома и нейтральной соли. Кроме того, исследовался фотолиз сухих слоев эритрозината серебра в присутствии воздуха (кислорода) и в вакууме.

Фотолиз водных суспензий эритрозината серебра

Эритрозинат серебра приготовлялся путем сливания концентрированных растворов $AgNO_3$ и эритрозин-натрия (Na-соль тетраиодфлуоресцеина) при небольшом избытке ионов серебра. Полученный осадок отмывался от избыточных ионов путем многократной декантации, причем из-за сильной пептизации осадка каждая декантация сопровождалась центрифугированием. В некоторых случаях для очистки был применен диализ, но это не оказало влияния на результаты.

Суспензии (золи) для фотолиза готовились следующим образом. 4 мл суспензии, содержащей тщательно отмытый от избыточных ионов осадок эритрозината серебра, доводились путем разведения водой до 100 мл. При этом осадок пептизировался и в результате образовывалась очень тонкая и устойчивая суспензия. Концентрация полученной суспензии определялась спектрофотометрически, путем добавления к ней раствора гипосульфита и определения освобожденного эритрозина. (Контрольным опытом было проверено, что в применявшихся условиях $Na_2S_2O_3$ не влиял на спектр поглощения эритрозина.) Установленная таким образом концентрация соответствовала $3{,}4 \cdot 10^{-4}$ м/л.

Освещению обычно подвергались 40—50 мл суспензии, помещенной в пробиркообразный сосудик (ампулу). В опытах с обезгаженными системами суспензия сперва замораживалась и сосудик откачивался через кран. Потом кран закрывался, жидкость оттаивала и нагревалась до вскипания. Такая операция повторялась 3—5 раз, после чего сосудик отпаивался от насосов.

Для освещения сосудик с исследуемой жидкостью помещался в термостат, наполненный концентрированным раствором $NaNO_2$, служившим как фильтр для коротковолновых лучей. Источником света служили две кинопроекционные лампы по 1 kW, поставленные с обеих сторон термостата; свет от них конденсировался на ампуле с помощью конденсорных линз. Температура термостата поддерживалась постоянной непрерывной циркуляцией водопроводной воды через погруженный змеевик. Сосудик во время опыта подвергался для размешивания системы непрерывному встряхиванию при помощи механического приспособления.

Определение металлического серебра, выделяющегося при фотолизе, производилось иодометрически. К 5 мл освещенной суспензии прибавлялось в закрытом стаканчике небольшое количество раствора KJ (для связывания неразложившегося Ag_2Er), а затем 1 мл 0,01 N раствора иода. Через 10 мин. производилось обратное титрование из микробюретки 0,005 N раствором гипосульфита.

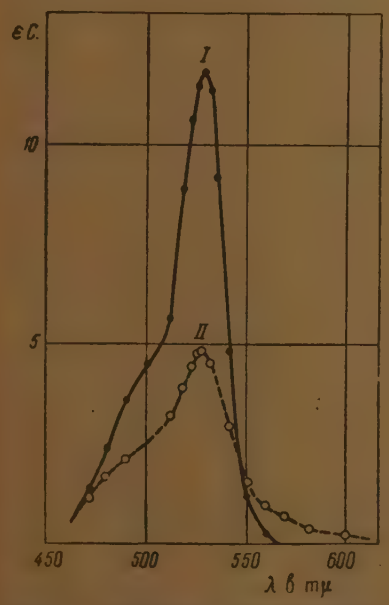


Рис. 1. Изменение кривой поглощения при освещении обезгаженного водного раствора эритрозин-натрия ($c = 10^{-4}$ м/л); I — до освещения; II — после 5 час. освещения (фотоэритрозин)

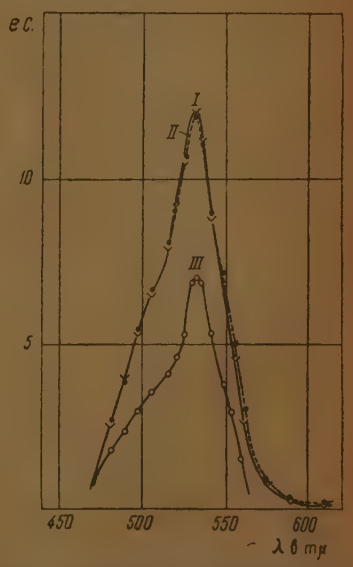


Рис. 2. Изменение кривой поглощения при освещении раствора эритрозин-натрия ($c = 10^{-4}$ м/л) в присутствии 1% желатины; I — до освещения; II — после 16 час. освещения в обезгаженном растворе; III — после 16 час. освещения в необезгаженном растворе

Предварительные опыты показали, что для изучения элементарных процессов, происходящих при фотолизе эритрозината серебра, существенное методическое значение имеет освобождение исследуемых систем от присутствующего кислорода, так как окисляющее действие последнего

на первичные продукты фотолиза не дает возможности их идентификации. Поэтому все эксперименты производились параллельно в присутствии воздуха и в специально обезгаженных системах.

Для лучшей ориентации во влиянии действия света в условиях наших опытов на отдельные компоненты исследуемых систем сперва были произведены ориентировочные опыты по освещению водных растворов эритрозин-натрия. На рис. 1 представлен результат 5-час. освещения обезгаженного раствора эритрозина ($\varepsilon c = \frac{1}{d} \lg \frac{I_0}{I}$, где d выражено в см).

Наблюдающиеся изменения спектра поглощения (понижение интенсивности в максимуме и характерное ее повышение в длинноволновой области, обусловливающее визуальное изменение цвета системы) показывает, что и в условиях данных опытов при освещении обезгаженных водных растворов эритрозина последний претерпевает описанное ранее одним из нас [5] фотохимическое изменение, ведущее к образованию окрашенного продукта, так называемого фотоэритрозина. Образование последнего делает невозможным точное спектрофотометрическое определение эритрозина в подвергавшихся освещению обезгаженных системах.

При освещении необезгаженных растворов эритрозина в тех же условиях в течение 1—2 час. происходило полное выцветание последнего.

На рис. 2 представлены результаты освещения обезгаженного и необезгаженного раствора эритрозина в присутствии 1% желатины. Как видно из рисунка, желатина подавляет образование фотоэритрозина и сильно замедляет окислительное выцветание эритрозина в присутствии воздуха.

Опыты по фотолизу водной суспензии эритрозината серебра дали следующие результаты.

При освещении эритрозината серебра без удаления растворенного воздуха наблюдалось постепенное исчезновение частиц суспензии, система становилась прозрачной и окраска из интенсивной малиновой переходила в слабую буро-желтую. Спектр поглощения раствора после освещения (рис. 3) показывает на полное отсутствие соединений красителя в данной системе. Наблюдающееся слабое поглощение в сине-зеленой части спектра, вероятно, принадлежит коллоидно дисперсному металлическому или галоидному серебру, однако проверить это иодометрически не оказалось возможным, так как при введении KJ в исследуемую жидкость появлялся свободный иод, что указывало на образование каких-то окислителей в системе. Качественная реакция с солью титана подтвердила наличие перекисей в растворе. Этот результат соответствует наблюдению ряда авторов об образовании перекисей при окислительном выцветании флуоресцеиновых красителей.

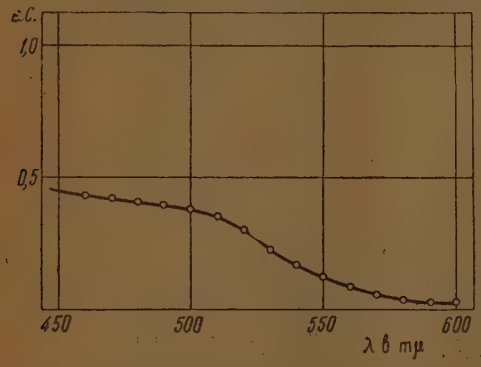


Рис. 3. Кривая поглощения продукта освещения необезгаженной суспензии эритрозината серебра в воде (12 час. освещения)

Добавление желатины или ионов брома не влияло заметно на результат фотолиза, лишь несколько его замедляя в первом случае.

Совершенно иначе протекал фотолиз эритрозината серебра в системе, лишенной растворенного кислорода. По мере освещения происходило за-

метное потемнение частиц суспензии, которые начинали постепенно оседать на дно сосуда. Окраска системы становилась более интенсивной и из малиновой переходила в темнокрасную. В то время как первоначальная окраска обусловливалась цветом самих частиц суспензии (отцентрифугированная жидкость благодаря очень низкой растворимости долго стоявшего мелкокристаллического эритрозината серебра была практически не окрашена), после освещения окраска в значительной степени переходила к самой жидкости.

Иодометрическое титрование освещенной пробы обнаружило выделение металлического серебра в системе в количестве 21 % от исходного Ag_2Er за 5 час. и 34 % — за 12 час. освещения.

Для определения изменения органического остатка серебряной соли исследуемая система после освещения подвергалась центрифугированию и спектр поглощения прозрачного окрашенного центрифугата исследовался на спектрофотометре.

Кривая поглощения центрифугата после 5-час. освещения приведена на рис. 4 (кривая *III*). Для сопоставления на этом же рисунке приведена кривая поглощения обезгаженного раствора эритрозин-натрия ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ м/л), освещенного в тех же условиях, в течение того же времени (образование фотоэритрозина). Положение максимума кривой *III* показывает, что окраска центрифугата вызвана появлением свободного аниона эритрозина в результате фотолиза, характерное же повышение коэффициента экстинкции в области 570—600 mμ (ср. кривые *III*, *II* и *I*) показывает, что выделяющийся эритрозин по мере своего появления претерпевает под действием света дальнейшее изменение и превращается в фотоэритрозин. О количестве выделившегося эритрозина можно получить ориентировочное представление из сравнения кривых *III* и *II* рис. 4, которое даст как верхнюю границу для концентрации эритрозина значение $0{,}55 \cdot 10^{-4}$ м/л, что составляет 16 % от содержавшегося в исходном эритрозинате серебра.

Так как появление таких количеств свободного иона эритрозина в растворе не могло происходить за счет диссоциации эритрозината серебра, растворимость которого для этого слишком мала ($0{,}5—6{,}0 \cdot 10^{-6}$ м/л по данным различных исследователей в зависимости от условий образования и времени старения коллоидального эритрозината серебра), то единственно возможным объяснением его появления может служить образование эритрозин-кислоты (тетраиодфлуоресцеина) в системе за счет реакции с водой. Согласно существующим в литературе данным [2, 6] и нашим собственным опытам понижение pH растворов эритрозина до значения 3—4 не меняет положения максимума поглощения. Растворимость же эритрозин-кислоты сильно зависит от ее коллоидального состояния. Нами было обнаружено некоторое количество эритрозин-кислоты также и в осадке, оставшемся после центрифугирования освещенной системы. Это было показано путем обработки осадка раствором гипосульфита, в котором растворялся неразложившийся эритрозинат серебра, и дальнейшей обработки нерастворившейся части осадка щелочью, в результате чего в растворе появлялся свободный эритрозин.

Из вышеизложенного следует, что в подвергнутой освещению системе эритрозин имеется в трех состояниях: в виде эритрозин-кислоты в растворе (частично превратившейся в фотоэритрозин), в виде твердой эритрозин-кислоты в осадке и в виде неразложившегося остатка эритрозината серебра. Провести точный количественный баланс эритрозина мешает наличие побочного процесса образования фотоэритрозина. Однако ориентировочная оценка, сделанная выше (16 % от исходного эритрозина в растворе при 21 % разложения по серебру), показывает, что основная часть органического остатка разложившегося эритрозината серебра в результате вторичных процессов, происходящих при фотолизе, регенерируется в виде свободного аниона эритрозина.

Фотолиз эритрозината серебра в обезгаженном растворе в присутствии

желатины (1 %) визуально протекал так же, как и без желатины, но более интенсивно. (За счет повышения растворимости Ag_2Er в желатине [4] центрифугат исходной системы обладал в этом случае незначительной окраской; см. кривую *III* рис. 5.) На рис. 5 (кривая *II*) представлен

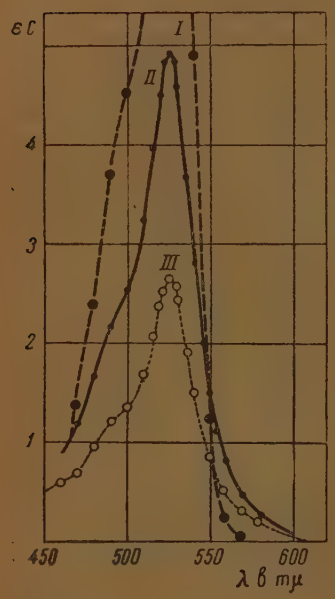


Рис. 4. Кривые поглощения в воде: *I* — эритрозин-натрий ($c=1\cdot10^{-4}$ м/л) до освещения; *II* — то же после 5 час. освещения в обезгаженном растворе (фотоэритрозин); *III* — центрифугата после 5 час. освещения обезгаженной суспензии эритрозината серебра

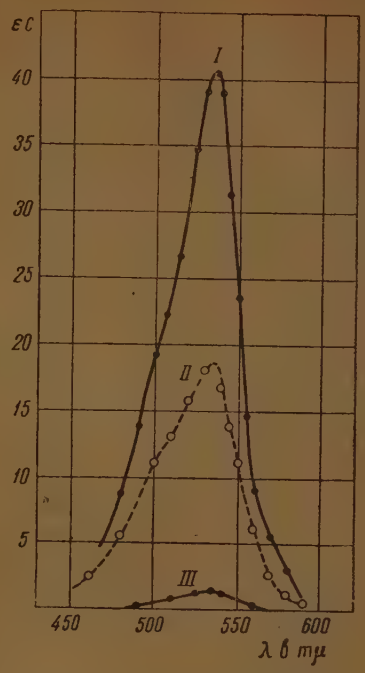


Рис. 5. Кривые поглощения в 1%-ном растворе желатины: *I* — эритрозин-натрий ($c = 3{,}4\cdot10^{-4}$ м/л) до освещения; *II* — центрифугат после 5 час. освещения обезгаженной суспензии эритрозината серебра; *III* — центрофугат суспензии эритрозината серебра до освещения

спектр поглощения отцентрифугированного раствора после 5-час. освещения. В соответствии с описанным выше фактом тормозящего влияния желатины на процесс образования фотоэритрозина в этом случае кривая *II* не показывает характерных признаков присутствия последнего. Поэтому расчет концентрации выделившегося красителя можно было производить из коэффициента экстинкции чистого эритрозина. Расчет дал для 5-час. освещения — 47 % от всего количества, содержащегося в исходном Ag_2Er, а для 16-час. освещения — 72 %, в то время как иодометрическое определение выделившегося металлического серебра показало 49,3 % разложения в первом случае и 89,6 % — во втором. В последнем случае в отцентрифугированном осадке было обнаружено некоторое количество твердой эритрозин-кислоты. Эти результаты показывают, что присутствие желатины увеличивает примерно вдвое скорость фоторазложения эритрозината серебра.

Совершенно другой характер имел фотолиз обезгаженной водной суспензии эритрозината серебра в присутствии избыточных ионов серебра. В этом

случае исследовалось два рода систем: 1) золь, полученный сливанием эквивалентных растворов эритрозин-Na и $AgNO_3$, при незначительном избытке последнего, необходимом для начала слабой коагуляции (концентрация эритрозината серебра в полученном золе — $4{,}5 \cdot 10^{-4}$ м/л), и 2) суспензия, полученная как описано выше, но с добавлением $AgNO_3$ до $c = 10^{-3}$ м/л. В обоих случаях при освещении происходило также заметное потемнение осадка, но жидкость раствора оставалась бесцветной даже при 12 часах освещения, т. е. регенерации эритрозина не происходило. Это имело место при таких низких концентрациях избыточных ионов серебра, которые никак недостаточны, чтобы объяснить непоявление эритрозина в растворе связыванием его ионами серебра. Результаты опытов (табл. 1) показывают, что, в то время как незначительный избыток ионов серебра не оказывает существенного влияния на скорость фотолиза, в присутствии большого их количества фотолиз протекает значительно быстрее. Для опыта при 8 час. освещения было проведено также спектрофотометрическое определение неразложившегося эритрозината серебра путем растворения его в гипосульфите, что дало 32 % разложения против 31 % по серебру.

Фотолиз эритрозината серебра в присутствии небольших количеств KBr, не вызывавших заметного вытеснения эритрозина в раствор ($5 \cdot 10^{-5}$ м/л KBr на $4 \cdot 10^{-4}$ м/л эритрозината серебра), и в присутствии $NaNO_3$, протекал так же, как и в отсутствие этих добавок. Данные табл. 1 показывают, что эти соли не оказывают существенного влияния на скорость фотолиза.

Таблица 1

Добавка	Чистая система		Желатина (1%)		$AgNO_3$			KBr		$NaNO_3$	
					Следы		$1 \cdot 10^{-3}$ м/л.	$5 \cdot 10^{-4}$ м/л		$1 \cdot 10^{-6}$ м/л	
Время освещения в часах	5	12	5	16	6,5	8	4	8	12	5	10
% разложения по серебру	21	34	49	90	29	31	70	36	42	19	31

Фотолиз сухих слоев

Для приготовления исследуемого слоя 0,4 мл исходной, тщательно очищенной от избыточных ионов водной суспензии эритрозината серебра концентрации $8{,}5 \cdot 10^{-3}$ м/л наносилось на тщательно очищенную стеклянную пластинку размером $1{,}9 \times 3{,}5$ см². Слой высушивался на горизонтальном столике в эксикаторе. Высушенный слой был окрашен в малиновый цвет и непрозрачен, что не давало возможности промерить его спектр поглощения.

Для освещения пластинка со слоем эритрозината серебра помещалась в вертикальном положениии в сосудик с пришлифованной пробкой с отростком, при помощи которого он мог для откачки припаиваться к высоковакуумной системе. Освещение велось в тех же условиях, что и в случае водных суспензий. После освещения слой погружался в стаканчик с небольшим количеством раствора KJ, соскабливался стеклянной палочкой и подвергался иодометрическому титрованию, как было описано выше.

При освещении сухих слоев эритрозината серебра в вакууме окраска слоя заметно менялась, переходя от малиновой к темнокрасной, а затем бурой. При этом слой постепенно приобретал прозрачность. При обработке освещенного слоя раствором KJ в растворе появлялось за

счет неразложившегося Ag_2Er некоторое количество эритрозина и AgJ. При этом некоторая часть слоя не растворялась, оставаясь в виде тонких желтых прозрачных пластиночек. Результаты титрования освещенных слоев приведены на рис. 6.

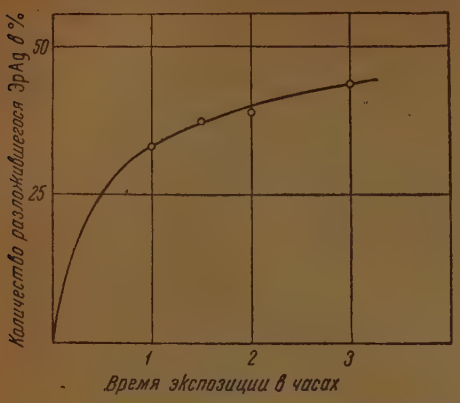


Рис. 6. Фотолиз сухих слоев эритрозината серебра в вакууме

Фотолиз сухих слоев эритрозината серебра в атмосфере воздуха протекал совершенно иначе. За 1—1,5 часа освещения слой почти совершенно выцветал и превращался в прозрачную сильно опалесцирующую, слабо окрашенную в желтоватый цвет пленку, которая по характеру напоминала нерастворимый остаток освещавшихся в вакууме слоев. При обработке освещенного слоя раствором KJ не происходило никакого окрашивания раствора, что указывало на полное разложение эритрозината серебра. Иодометрическое титрование не обнаружило никаких следов образования металлического серебра в слое.

Эти результаты, так же как и результаты опытов в водной среде, показывают, что кислород воздуха принимает непосредственное участие в реакциях, сопровождающих фоторазложение эритрозината серебра, благодаря чему происходит фотохимическое окисление органической части молекулы, а серебро, повидимому, выделяется в виде AgJ, обусловливающего характерную опалесценцию и цвет освещенной пленки. Этот результат находится в полном соответствии с давно известными данными об окислительном выцветании флуоресцеиновых красителей. Образованию AgJ при фотолизе Ag_2Er соответствуют данные Гефтера [7] об образовании бромидов при освещении эозина на воздухе. Описанные опыты показывают, что фотохимическое разложение эритрозината серебра происходит даже в совершенно чистых сухих системах, лишенных каких бы то ни было посторонних компонентов.

Обсуждение результатов

Опыты, описанные выше, показывают, что в присутствии кислорода воздуха фотолиз эритрозината серебра сопровождается сложными реакциями окисления первичных продуктов фотохимического разложения. Не исключено, что при этом играет роль и фотохимическая активация кислорода эритрозинатом серебра, подобная той, которая имеет место в многочисленных известных реакциях сенсибилизированного красителями фотоокисления. Поэтому фотолиз эритрозината серебра в лишенных кислорода системах дает более непосредственное представление о первичных процессах, происходящих при фотолизе.

Явления, наблюдаемые при фотолизе в отсутствие кислорода, могут быть хорошо объяснены представлением о первичном переходе электрона от аниона красителя к катону серебра с образованием радикала красителя и металлического серебра. (При этом вполне вероятно, что аналогично явлению, имеющему место при фотолизе чистого галоидного серебра, перескок электрона происходит не между двумя соседними ионами, а через промежуточный переход в полосу проводимости решетки). Результативный эффект реакции, как и во всех фотохимических реакциях в конденсированных системах, в которых затруднено пространственное разделение

продуктов реакции, в сильнейшей, а возможно, и в решающей мере должен зависеть от степени подавления обратной реакции между первичными продуктами фотохимического разложения. Для устранения возможности обратной реакции должен существовать эффективный процесс, выводящий первичные продукты фоторазложения из сферы реакции. При полном отсутствии каких-либо добавочных реагирующих компонентов (сухие слои в вакууме) в нашем случае таким процессом может быть только или рекомбинация органических радикалов или их дальнейшее разложение.

Наличие в системе дополнительных компонентов, способных вступать в реакцию с первично образующимся радикалом красителя, должно увеличивать эффективность образования металлического серебра. Такими компонентами могут служить вещества, способные к отдаче электрона.

Образование эритрозин-кислоты при фотолизе в чистых водных средах свидетельствует о том, что в качестве донора электрона могут служить в данном случае молекулы воды, т.е. должна иметь место следующая реакция:

$$\mathrm{Er}^{\cdot} + \mathrm{H_2O} \rightarrow \overline{\mathrm{Er}} + \mathrm{H}^{+} + \mathrm{OH}, \qquad (\mathrm{I})$$

где Er — символ радикала эритрозина (которым может служить также и одновалентный анион). Реакция подобного же типа, по Багдасарьяну [8], выводит атомы брома из сферы реакции при фотолизе чистого бромистого серебра.

Посторонние добавки, присутствующие в системах наряду со светочувствительным компонентом и водой, поскольку они не влияют на протекание первичного фотохимического процесса, могут влиять на эффективность реакции фотолиза двумя способами. Во-первых, они также могут входить в реакцию с первичными продуктами фотохимического разложения; во-вторых, они могут изменять эффективность основного процесса (I).

Действие желатины, заметно повышающей выход металлического серебра, относится, повидимому, к первому типу. Присутствие в желатине компонентов восстанавливающего характера было показано в работах Титова и Чибисова [9]. Однако вполне вероятно, что радикал эритрозина может отнимать электрон и от самих молекул желатины, подобно тому как он отнимает их от молекул воды.

Действие ионов серебра, также увеличивающих эффективность фотолиза, имеет более сложный характер. С одной стороны, ионы Ag^{+}, адсорбируясь на поверхности эритрозината серебра, будут заряжать ее положительно и тем самым облегчать переход электрона к связанному на поверхности радикалу эритрозина по уравнению (1) [8]. Однако то обстоятельство, что в присутствии ионов серебра не наблюдается вовсе регенерации анионов эритрозина, заставляет допустить, что адсорбированные ионы серебра способствуют какому-то другому типу превращения первично образующегося радикала эритрозина, предохраняя его таким образом как от обратной рекомбинации, так и от реакции регенерации (I)*.

Ионы брома, адсорбированные на эритрозинате серебра, могут, заряжая поверхность, отрицательно, снижать эффективность реакции (I), но, с другой стороны, сами они могут служить донорами электрона. Поэтому они в вышеописанных опытах мало влияли на эффективность процесса фотолиза.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты хорошо соответствуют представлению о первичном переходе электрона от аниона красителя к катиону серебра при действии света. Основываясь на анало-

* В связи с этим было бы крайне интересно исследовать «выход сенсибилизации» галоидного серебра, т. е. число выделенных атомов серебра на одну молекулу сенсибилизатора, в присутствии избыточных ионов серебра. Эта величина определялась до сих пор только в присутствии избыточных ионов брома.

гии, отмеченной во введении, между свободной серебряной солью красителя и адсорбционным слоем красителя на поверхности галоидного серебра, естественно считать, что и в последнем случае первичным процессом при сенсибилизированном фотолизе должен быть отрыв электрона от аниона красителя и последующий его переход на ион серебра кристаллической решетки (через полосу проводимости кристалла). Существенное отличие от фотолиза чистого эритрозината серебра будет состоять главным образом в том, что регенерация иона красителя может в данном случае происходить за счет перехода электрона от иона брома решетки галоидного серебра.

Высказанное в этих строках представление о механизме сенсибилизированного фотолиза галоидного серебра с резюме основных описанных в этой работе экспериментальных данных было опубликовано нами в кратком предварительном сообщении [10]. Как выяснилось впоследствии, данные, приведенные в этой заметке относительно фотолиза чистого эритрозината серебра в воде, относились на самом деле к системе, содержащей незначительное избыточное количество ионов серебра (необходимое для начала коагуляции золя). Поэтому исчезновение красителя из раствора, которое было нами приписано разрушению радикала в результате вторичных процессов, на самом деле характерно только для случая присутствия избыточных ионов Ag^+. В связи с этим в этой заметке мы полагали, что регенерация иона красителя в водных средах может иметь место только за счет посторонних доноров электрона, в то время как в соответствии с результатами, описанными выше, она может происходить и за счет молекул самой воды.

Шеппард с сотрудниками [2], хотя и находят заманчивой предлагаемую нами гипотезу механизма сенсибилизированного фотолиза, отвергают ее, так как считают эритрозинат серебра фотохимически неактивным. Этот вывод они основывают на том, что фоторазложение суспензий эритрозината серебра по их наблюдениям происходило только в присутствии ионов серебра, и что фотослои, приготовленные из эритрозината серебра в желатине, в результате освещения не обнаруживали скрытого изображения, проявляемого обычными химическими проявителями, хотя физическое проявление, как замечают авторы, было возможным (этот факт был также отмечен одним из нас ранее [4]). Однако эти наблюдения в сущности ничего не говорят против фотохимической активности эритрозината серебра, так как отсутствие химической проявляемости фотослоев указывает только, что обычные химические проявители не способны восстанавливать серебряную соль эритрозина при каталитическом действии зародышей металлического серебра, образование которых однозначно доказывается возможностью физического проявления. Что же касается действия ионов серебра, то они, как было описано выше, только увеличивают эффект разложения, происходящего и в их отсутствие.

Исходя из той точки зрения, что адсорбированный эритрозинат серебра является оптически стойким абсорбентом, Шеппард с сотрудниками полагают, что его роль заключается только в поглощении энергии и передаче ее решетке галоидного серебра. Это позволяет им рассматривать с единой точки зрения механизм сенсибилизации кислыми и основными красителями, для которых, как они замечают, эмиссия электронов значительно затруднена.

Не вдаваясь здесь в более подробное обсуждение вопроса о механизме сенсибилизации основными красителями, укажем только на то, что легкость отдачи электронов основными красителями является давно известным фактом и экспериментально обнаруживается в явлениях фотопроводимости этих красителей [11], в явлениях образования положительного заряда на порошках красителя при трении его о поверхность [12], а также в явлениях самопроизвольного распада серебряных комплексов основных красителей с выделением металлического серебра [13]. Поэтому вполне

вероятно, что отдача электрона красителем в первичном фотохимическом акте в одинаковой степени имеет место при сенсибилизации как кислыми, так и основными красителями.

Выводы

1. Фотохимическое разложение эритрозината серебра (серебряная соль красителя, сенсибилизирующего фотолиз галоидного серебра) идет с выделением металлического серебра как в сложных системах, содержащих воду, желатину и другие компоненты, так и в чистых системах (сухие слои соли). Механизм фотолиза заключается в переходе электрона от аниона красителя к катиону серебра.

2. Для возможности изучения химизма фотолиза необходимо освобождать систему от кислорода воздуха, так как последний вступает в реакцию с первичными продуктами фоторазложения.

3. При наличии в системе воды или желатины в результате процесса фотолиза эритрозината серебра происходит регенерация аниона красителя, аналогичная регенерации сенсибилизатора в процессе сенсибилизированного фотолиза галоидного серебра. Этот процесс идет за счет перехода электрона от воды или желатины к первично образующемуся при фотолизе радикалу красителя.

4. Присутствие ионов серебра увеличивает эффективность фотохимического разложения эритрозината серебра и препятствует регенерации красителя.

5. Сенсибилизированный кислыми красителями фотолиз галоидного серебра представляет собой реакцию, аналогичную фотолизу серебряной соли сенсибилизирующего красителя, и должен рассматриваться как результат перехода электрона от сенсибилизирующего красителя к иону серебра решетки, а не как результат простой передачи кванта энергии. Регенерация красителя при этом может происходить за счет электрона иона брома решетки.

Научно-исследовательский
кино-фото-институт
Москва

Поступила
27.XI.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Franck, E. Teller, Journ. chem. Phys., 6, 861, 1938.
2. S. Sheppard, R. Lambert, R. Walker, Journ. chem Phys., 11, 263, 1943.
3. R. Gerney, N. Mott, Proc. Roy. Soc., A. 164, 151, 1938.
4. С. В. Натансон, Журн. физ. хим., 14, 989, 1940. Диссерция, НИКФИ, 1946;
5. Г. Л. Натансон, Журн. физ. хим., 14, 16, 1940.
6. Holmes, Journ. Amer. Chem. Soc., 46, 2770, 1924.
7. A. Hefter, Ber., 38, 3633, 1905.
8. Х. С. Багдасарьян, Журн. физ. хим., 19, 266, 1945.
9. А. А. Титов. Диссертация НИКФИ, 1946; К. В. Чибисов, А. А. Титов и А. А. Михайлова, ДАН, 54, 713, 1946.
10. С. В. Натансон и Г. Л. Натансон, Журн. физ. хим., 14, 278, 1940.
11. Н. К. Щодро, Изв. Росс. Ак. Наук, 6, 777, 1919; Journ. chim. Phys., 26, 59, 116, 1929; Вартанян, Журн. физ. хим., 20, 1065, 1946.
12. O. Knoblauch, Z. phys. Chem., 39, 225, 1902.
13. Mocko, Semerano, Z. wiss. Phot., 36, 25, 1937; С. В. Натансон, Acta physicoch. URSS, 21, 430, 1946.

ИНТЕРКРИСТАЛЛИТНАЯ КОРРОЗИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

2. СПЛАВЫ СИСТЕМЫ Al-Zn-Mg

А. И. Голубев

В настоящей работе дается изложение результатов исследования коррозионной стойкости интерметаллического соединения $MgZn_2$, являющегося упрочняющей фазой в сплавах Al-Zn-Mg.

Металловедов уже давно привлекали сплавы на основе алюминия с присадкой цинка и магния [1], прочность которых выше дуралюмина. Лучшими механическими свойствами данной серии сплавов, как пока установлено, обладают те, в которых упрочняющей фазой является интерметаллическое соединение $MgZn_2$. Сплавы данной серии обладают относительно хорошей коррозионной стойкостью, но при одновременном действии растягивающих напряжений и коррозионной среды сплавы приобретают склонность к так называемому «коррозионному растрескиванию». Коррозионное растрескивание не составляет характерной особенности сплавов на алюминиевой основе, данному виду разрушения подвержены и другие металлические сплавы, например латунь (сезонное растрескивание), электрон и пр. Наличие склонности к коррозионному растрескиванию у некоторых легких сплавов в деформированном состоянии препятствует их широкому применению в промышленности. В соответствии с этим вопросу коррозионного растрескивания сплавов в последнее время уделяется особенно большое внимание. Однако механизм коррозионного растрескивания для какого-либо сплава до сих пор не разработан и природа этого явления остается не ясной.

Дикс [2] считает, что сплавы, обладающие склонностью к коррозионному растрескиванию, должны обладать склонностью к селективной коррозии по непрерывным каналам, например по границам зерен, которые, в свою очередь, в данной коррозионной среде должны быть анодны по отношению к остальным участкам сплава. Приложение растягивающих напряжений к такому сплаву с одновременным действием коррозионной среды, делает сплав склонным к коррозионному растрескиванию.

Однако, как известно, сплав дуралюмин после искусственно вызванного старения корродирует интеркристаллитно по границам зерен. Приложение к нему растягивающих напряжений не делает сплав склонным к коррозионному растрескиванию, а лишь незначительно ускоряет коррозию. Наоборот, сплав типа AZM интеркристаллитно не корродирует, но приложение к нему растягивающих напряжений делает его склонным к коррозионному растрескиванию. Таким образом, положение, высказанное Диксом, не подтверждается.

Альтгоф [3] связывает коррозию под напряжением прежде всего с процессом выделения по границам зерен интерметаллических соединений и созданием напряжений растяжения. Тонкие высокодисперсные выделения по границам зерен обычно бывают у сплавов, наиболее чувствительных к коррозии под напряжением. Наличие интеркристаллитной коррозии у дуралюмина в отсутствие растягивающих напряжений Альтгоф приписывает «активному состоянию» дуралюмина, у сплавов же, корродирующих только под напряжением, «активное состояние» создается в результате прилагаемых напряжений.

Как было показано в нашей работе [4], интеркристаллитная коррозия дуралюмина обусловлена не «активным состоянием», а разрушением интерметаллического соединения $CuAl_2$, выделяющегося по границам зерен. В данной работе, как будет показано ниже, коррозионное растрескивание также обусловлено характером разрушения интерметаллического соединения $MgZn_2$.

Исследованиями Зарецкого [5] установлена зависимость между склонностью коррозионного растрескивания и общей коррозии на сплаве AZM. С увеличением общей коррозии сплава склонность к растрескиванию сначала растет, затем уменьшается.

Установлено, что при одновременном действии активатора и пассиватора склонность к растрескиванию резко возрастает. Образующиеся в процессе растрескивания микротрещины меняют характер разрушения электрона, при этом происходит переход от разрушения путем среза, под действием касательных напряжений, к разрушению путем отрыва, под действием нормальных напряжений. Таким образом, исходя из литературных данных, можно сказать, что коррозия сплавов под напряжением развивается при наличии приложенных напряжений растяжения и коррозионной среды, в которой зона разрушения является анодной фазой по отношению к другим участкам.

Решение вопроса о механизме интеркристаллитной коррозии дуралюмина позволило перейти к рассмотрению механизма коррозионного растрескивания других сплавов. Для этих целей в первую очередь необходимо было исследовать коррозию упрочняющей фазы $MgZn_2$, выпадающей по границам зерен. Диаграмма состояния квазибинарного разреза Al-$MgZn_2$ представлена на рис. 1. Как следует из диаграммы состояний, растворимость $MgZn_2$ с уменьшением температуры уменьшается от 28 до 5%. Следовательно, закалкой сплава, содержащего до 28% $MgZn_2$ при температуре 470°, можно получить неустойчивый гомогенный пересыщенный твердый раствор $MgZn_2$ в алюминии при комнатной температуре. Поскольку подобный неустойчивый твердый раствор не является стабильным, очевидно с течением времени из пересыщенного твердого раствора будет выделяться интерметаллическое соединение $MgZn_2$. Процесс выделения интерметаллического соединения $MgZn_2$ и его распределение по границе зерна кристаллов будет протекать различно в зависимости от количества $MgZn_2$ в сплаве и термической обработки. Чем больше содержится в сплаве $MgZn_2$ и чем выше температура старения, тем быстрее будет протекать процесс выделения интерметаллического соединения из пересыщенного твердого раствора. Упрочнение сплавов Al-Zn-Mg, вероятно, обусловлено выпадением интерметаллического соединения $MgZn_2$ по границам зерен.

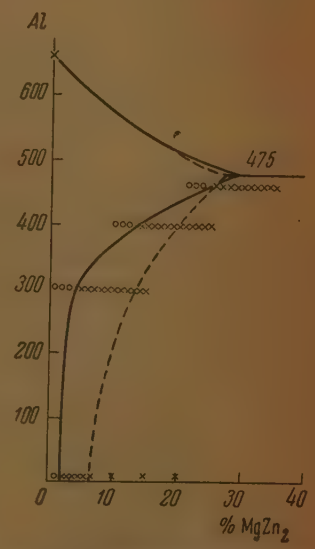


Рис. 1. Квазибинарный разрез диаграммы состояния Al-$MgZn_2$

Характерной особенностью сплавов Al-Zn-Mg является то, что практически при отсутствии интеркристаллитной коррозии и относительно незначительной общей коррозии сплав обладает большой склонностью к коррозии под напряжением. Обычно коррозия под напряжением объясняется разрушением анодных зон, расположенных по границам зерен. Если исходить только из этой точки зрения, тогда совершенно не ясно,

почему у данной серии сплавов без приложения напряжений процесс интеркристаллитной коррозии протекает медленно, а приложение растягивающих напряжений вызывает быстрое разрушение.

В целях выяснения причин указанного явления были выполнены следующие эксперименты.

Экспериментальная часть

Как следует из диаграммы состояния системы Mg-Zn, интерметаллическое соединение $MgZn_2$ должно содержать 15,7% (весовых) магния, остальное цинк.

Для проведения эксперимента была отлита из технических металлов серия сплавов, химический состав которых приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав исследованных сплавов

№ сплавов	Mg	Fe	Si	Zn	Фазы
41	16,04	0,13	0,023	Ост.	Основа $MgZn_2$ включения MgZn
42	16,6			»	То же
43	13,98			»	Основа $MgZn_2$ включения $MgZn_5$
44	18,9			»	Основа $MgZn_2$ включения MgZn

По химическому составу наиболее близок к интерметаллическому соединению $MgZn_2$ сплав № 41, с которым в основном и была проведена вся работа. Микрофотография сплава № 41 приведена на рис. 2. Рентгенографический анализ сплава № 41 показал, что данный сплав является интерметаллическим соединением $MgZn_2$. По аналогии с механизмом интеркристаллитной коррозии дуралюмина возникло предположение, что определяющим «факторам» коррозионного растрескивания сплавов Al-Zn-Mg являются коррозионная стойкость и характер разрушения интерметаллического соединения $MgZn_2$, выпадающего по границам зерен.

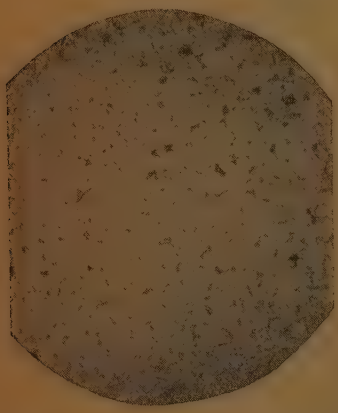


Рис. 2. Микрофотография сплава № 41 ($MgZn_2$) Травление в HCl × 100.

Для выяснения механизма разрушения интерметаллического соединения $MgZn_2$ сначала выяснялась степень образования пленки на интерметаллическом соединении.

Мы уже пользовались методикой, разработанной Г. В. Акимовым и Кларк [6] для непрерывной зачистки поверхности различных металлов в растворах, при исследовании интерметаллического соединения $CuAl_2$.

Результаты эксперимента для $MgZn_2$ представлены в табл. 2. Для сравнения в ней приведены данные, полученные Кларком и Акимовым на чистых металлах, образующих данное интерметаллическое соединение.

Как следует из экспериментальных данных, в 3% NaCl потенциал на магнии и цинке при зачистке меняется на 68 mV, потенциал же на интерметаллическом соединении $MgZn_2$ в тех же условиях меняется на 567 mV, т. е. в 8,5 раз сильнее, чем на чистых металлах, образующих данное интерметаллическое соединение.

Таблица 2

Электродные потенциалы металлов и интерметаллического соединения $MgZn_2$ в типичных электролитах в V

Раствор	Время	Mg	$MgZn_2$	Zn	Примечание
3%NaCl	1 мин.	—1,418		—0,772	Изменение потенциала в процессе зачистки
	5 мин.	—1,401	—0,811	—0.782	
	перемешивание	—1,432	—0,793	—0,750	на Mg = 0,068
	Зачист.	—1,500	—1,260	—0,818	» $MgZn_2$ = 0 567
	1 мин.		—1,117		» Zn = 0,068
	10 мин.		—0,959		
0,1N HCl	1 мин.	—1,622	—0.796	—0,769	
	5 мин.	—1,575	—0,796	—0,756	на Mg = 0,001
	перемешивание	—1,595	—0,793	—0,747	» $MgZn_2$ = 0 067 max ср. 0,051
	Зачист.	—1,596	—0,860max —0,844ср	—0,752	» Zn = 0,005
	1 мин.				
	10 мин.				
0,1N NaOH	1 мин.	—0,796	—0,791	—1,126	
		—1,086			
	5 мин.	—0,866			
		—1,138	—0,724	—1,132	на Mg = 0,784/0,361
	перемешивание	—0,700			
		—1,123	—0,653	—1,120	» $MgZn_2$ = 0,563
	Зачист.	—1,484	—1,221	—1,123	» Zn = 0,003
	1 мин.	—1,180			
	5 мин.	—0,841			

До зачистки потенциал интерметаллического соединения $MgZn_2$ близок к потенциалу цинка, в процессе зачистки потенциал интерметаллического соединения приближается к потенциалу магния. После зачистки потенциал очень быстро (за 10 мин.) облагораживается и приближается снова к потенциалу цинка. Изменения потенциала металла в процессе зачистки его поверхности под раствором может характеризовать способность данного металла образовывать на своей поверхности окисные защитные пленки и пленки, возникающие за счет продуктов коррозии. Значение потенциала металла, измеренное в процессе зачистки, можно, таким образом, отнести к чистой поверхности металла. Интерметаллическое соединение $MgZn_2$, состоящее из атомов магния и цинка, которые каждый в отдельности не образуют на себе достаточно устойчивую окисную пленку или пленку из продуктов коррозии в растворе 3% NaCl (потенциал меняется только на 68 mV), вероятно, тоже не может образовывать на себе достаточно совершенную пленку. Явление резкого изменения потенциала в процессе зачистки можно объяснить следующим образом. В сухой атмосфере на поверхности интерметаллического соединения $MgZn_2$, вероятно, расположены в большинстве своем окисленные атомы магния и цинка. При погружении образца в раствор атомы магния переходят в электролит и поверхность по существу состоит только из атомов цинка. Следовательно, потенциал такой поверхности будет близок к потенциалу цинка.

В процессе зачистки поверхность образца все время обновляется вследствие обнажения нижележащих слоев с атомами магния; поэтому потенциал интерметаллического соединения приближается к потенциалу магния.

Прекращение зачистки в растворе поверхности интерметаллического соединения $MgZn_2$ приводит к тому, что атомы магния с поверхности на-

чинают переходить в раствор, поверхность обогащается атомами цинка и потенциал приближается к потенциалу цинкового образца.

Изменение потенциала магния в процессе зачистки в растворе 3% NaCl с добавкой хлористого цинка практически сохраняется такое же, как в чистом 3% NaCl. Возможное контактное осаждение цинка на магний, как показывает данный эксперимент, практически не оказывает влияния на изменение потенциала магния. В более агрессивном растворе 0,1*N* HCl наблюдается примерно та же картина. Зачистка магния и цинка практически не изменяет их потенциал. Потенциал интерметаллического соединения в 0,1%*N* HCl зачисткой изменяется на 68mV. Без зачистки потенциал интерметаллического соединения близок к потенциалу цинка, зачистка смещает потенциал интерметаллического соединения в сторону потенциала магния, но только на 68 mV. Вероятно, скорость перехода части атомов магния из поверхностного слоя интерметаллического соединения в раствор 0,1*N* HCl настолько велика, что наличие их на поверхности мы не можем зафиксировать измерением потенциала. В растворе 0,1*N* NaOH в связи с тем, что на потенциал магния оказывает сильное влияние образование на поверхности пленок, картина изменения потенциала в процессе зачистки интерметаллического соединения не является характерной. На основании данного эксперимента механизм разрушения интерметаллического соединения $MgZn_2$ рисуется следующим образом. В начале процесса коррозии интерметаллического соединения $MgZn_2$ в раствор с поверхности переходят ион-атомы магния. Решетка в этом случае полностью не разрушается и процесс коррозии тормозится оставшимися ион-атомами цинка. Дальнейшее разрушение интерметаллического соединения MgZn связано с переходом в раствор поверхностных ион-атомов цинка. Переход в раствор поверхностных ион-атомов цинка освобождает новые слои ион-атомов магния, которые не замедлят перейти в раствор. Таким образом может проходить процесс коррозии интерметаллического соединения $MgZn_2$ до полного разрушения образца.

Наблюдать периодичность перехода в раствор из интерметаллического соединения ион-атомов магния и цинка в процессе коррозии, вероятно, нельзя, так как на различных участках образца процесс коррозии протекает неодновременно. В начальный момент, когда на поверхности интерметаллического соединения $MgZn_2$ равномерно распределенные ион-атомы магния занимают 43% поверхности, а цинка 57%, все ион-атомы цинка, очевидно, работают только в качестве катодов и в раствор переходят одни ион-атомы магния. В процессе коррозии соотношение площадей, занимаемых ион-атомами магния и цинка, меняется в сторону увеличения площади цинка и уменьшения площади магния.

Когда поверхность, занимаемая ион-атомами магния, очень мала, а ион-атомов цинка очень велика, не весь цинк будет работать в качестве катода и часть его перейдет в раствор.

Для проверки приведенной выше трактовки разрушения интерметаллического соединения $MgZn_2$ была поставлена следующая серия экспериментов. Образцы интерметаллического соединения $MgZn_2$ (три параллельно) помещали на некоторое время в различные колбы с растворами 3% NaCl. По истечении соответствующего времени образцы осторожно перемещали в другие колбы также с раствором 3% NaCl. Из последних колб образцы перемещались через определенный промежуток времени в новые колбы и т. д. Растворы после коррозии образцов интерметаллического соединения подвергались микроанализу на содержание магния и цинка. Таким образом, по анализу растворов после коррозии интерметаллического соединения $MgZn_2$, отобранных в различные периоды времени от начала эксперимента, можно было судить о количестве магния и цинка, переходящих в раствор в различное время от начала опыта, и о процессах, протекающих на интерметаллическом соединении при коррозии во времени. Данная серия экспериментов была поставлена на би-

дестилляте. Образцы интерметаллического соединения $MgZn_2$ зачищались стеклянной шкуркой и тщательно протиралась сухой ватой. Такая обработка гарантировала сохранение ион-атомов магния в поверхностном слое интерметаллического соединения $MgZn_2$. Для первых экспериментов применялись интервалы времени пребывания интерметаллического соединения в растворах от 1 до 10 мин. Микроанализ растворов показал, что в этом случае удается обнаружить только следы магния. Для следующих опытов интервалы были увеличены до 2—48 час. Результаты эксперимента приведены на рис. 3.

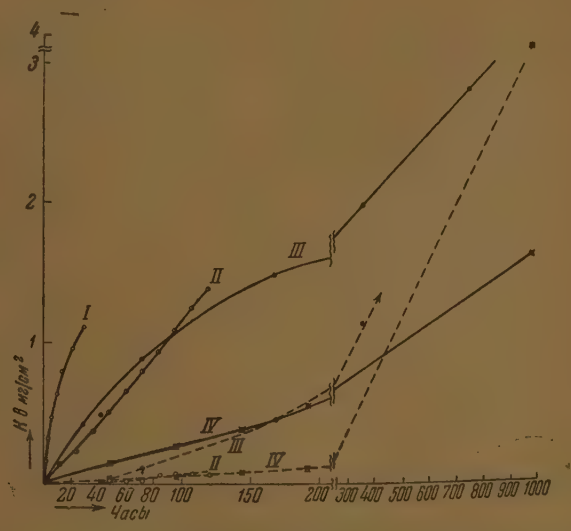


Рис. 3. Коррозия $MgZn_2$ в 3%-ном NaCl во времени. Сплошные линии—коррозия Mg, пунктирные линии—коррозия Zn; *I* — первый опыт; *II* — второй опыт; *III* — третий опыт; *IV* — четвертый опыт

Параллельные опыты дают значительное расхождение в величине коррозии интерметаллического соединения $MgZn_2$, определяемой анализом, так как эксперименты были поставлены с различным временем коррозии образцов и различным объемом электролита на единицу поверхности образца. Следовательно, кривая по средним данным построена быть не может, поэтому на рис. 3 приведены четыре кривые из разных опытов.

Как следует из экспериментов, коррозия интерметаллического соединения $MgZn_2$ в 3%-ном NaCl в начальпроцесса идет за счет перехода в раствор одного магния и только спустя некоторое время (по нашим данным через 30—40 час.) в растворе начинает накапливаться цинк. Так, для первой серии экспериментов (рис. 3, *I*) цинк удалось обнаружить лишь по истечении 30 час.

Количество ион-атомов магния, находящегося в мономолекулярном слое образца, по весу значительно меньше количества магния, определяемого микроанализом растворов после коррозии интерметаллического соединения до появления в последнем цинка.

Таким образом, последние эксперименты подтверждают мысль о том, что процесс коррозии интерметаллического соединения $MgZn_2$ начинается переходом в раствор ион-атомов магния. По мере увеличения в поверхностном слое интерметаллического соединения ион-атомов цинка последние начинают также переходить в раствор.

Такой характер разрушения интерметаллического соединения должен, вероятно, сказаться и на работе пар интерметаллического соединения $MgZn_2$ с металлами, его образующими. В последующих экспериментах это было тщательно проверено. Для этих целей измерялся ток, создаваемый парами $MgZn_2/Mg$, $MgZn_2/Zn$ и Mg/Zn во времени в 3%-ном NaCl.

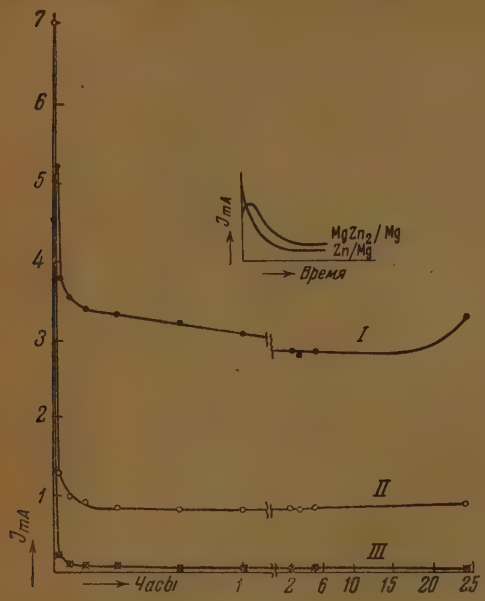


Рис. 4. Силы тока пары $MgZn_2/Zn$, $MgZn_2/Mg$, и Zn/Mg в 3%-ном NaCl во времени. *I* — пара $MgZn_2/Mg$; II — пара Zn/Mg; *III* — пара $MgZn_2/Zn$.

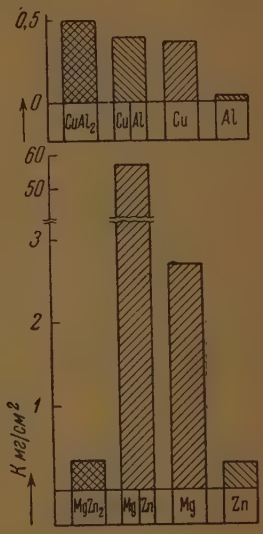


Рис. 5. Коррозия интерметаллических соединений $MgZn_2$, $CuAl_2$, короткозамкнутых моделей Cu/Al, Mg/Zn и неконтактируемых образцов магния, цинка, меди и алюминия в 3%-ном NaCl

Результаты эксперимента приведены на рис. 4. Силы тока пары Zn/Mg, в момент погружения равная 7 mA, в течение 15 мин. снижается до 0,80 mA вероятно, за счет поляризации цинка и магния, и дальше практически не изменяется. Сила тока пары $MgZn_2/Mg$ в момент погружения равна 5 mA, в течение одной минуты сила тока пары сначала увеличивается, а затем падает.

Во время погружения образца в раствор на поверхности интерметаллического соединения цинк занимает только 57% площади и работает прежде всего в качестве катода; следовательно, вполне нормально, что начальный ток пары Zn/Mg несколько больше, чем пары $MgZn_2/Mg$. Так как в начале процесса коррозии магний из интерметаллического соединения начинает быстро переходить в раствор, увеличивая тем самым площадь цинка на поверхности интерметаллического соединения, цинк в большей мере начинает работать в качестве катода против магниевого электрода; это вызывает некоторое увеличение силы тока пары $MgZn_2/Mg$.

В последующем явления поляризации цинка на интерметаллическом соединении, а также магния снижают силу тока, которая через два часа становится относительно постоянной. Начальное увеличение силы тока пары $MgZn_2/Mg$ наблюдается только в том случае, если для экспериментов образцы интерметаллического соединения применять свежеприготовлен-

ные, зачищенные стеклянной шкуркой и протертые сухой ватой. В противном случае, вероятно, в процессе предварительной обработки ион-атомы магния из поверхностного слоя переходят в раствор, и явление увеличения силы тока пары $MgZn_2/Mg$ уже не наблюдается. Сила тока пары $MgZn_2/Mg$ устанавливается примерно в 3 раза больше, чем сила тока пары Zn/Mg. Такое явление может быть объяснено или тем, что цинк в интерметаллическом соединении имеет меньшее перенапряжение водорода, чем катаный цинк, применяемый нами для работы пары Zn/Mg, или тем, что в процессе перехода магния в раствор из интерметаллического соединения поверхность цинка становится сильно развитой. Наконец, кривая *III* на рис. 4 относится к работе пары $Zn/MgZn_2$ в 3%-ном NaCl, которая имеет начальный ток 4,5 mA и в течение 5 мин. снижается до постоянного значения —0,1 mA. Это указывает на то, что остающиеся на поверхности интерметаллического соединения, ион-атомы цинка не прекращают полностью коррозию магния, но корродируют одновременно.

В следующих экспериментах сравнивалась коррозионная стойкость интерметаллического соединения $MgZn_2$ короткозамкнутой модели Mg/Zn и не контактирующих между собой образцов магния и цинка, из которых процесс торможения коррозии магния цинком в интерметаллическом соединении особенно наглядно виден. Опыты проводились в растворе 3%-ного NaCl в течение 40 час. Результаты эксперимента приведены на рис. 5.

На рис. 5 одновременно для сравнения представлена коррозия интерметаллического соединения $CuAl_2$ короткозамкнутой модели Cu/Al и неконтактирующих между собой образцов меди и алюминия.

Сравнительное поведение двух интерметаллических соединений и их моделей и образцов наглядно показывает принципиальное отличие в коррозионном отношении данных интерметаллических соединений. Коррозия меди в 3%-ном NaCl значительно больше коррозии алюминия. В короткозамкнутой модели медь-алюминий медь совершенно не корродирует, она полностью защищена алюминием, в свою очередь алюминий корродирует несколько сильнее, вероятно, за счет дополнительно присоединенного катода. Интерметаллическое соединение $CuAl_2$, в котором равномерно распределены ион-атомы меди и алюминия, корродирует еще сильнее, чем короткозамкнутая модель Cu/Al. При коррозии $CuAl_2$, как мы установили ранее, алюминий переходит в раствор, разрушая решетку интерметаллического соединения. Коррозия магния в 3%-ном NaCl значительно больше коррозии цинка. В короткозамкнутой модели магний-цинк магний корродирует еще больше, а цинк практически не корродирует. Интерметаллическое же соединение $MgZn_2$, в котором равномерно распределены ион-атомы магния и цинка, при условии разрушения решетки в процессе коррозии должно корродировать сильнее, чем короткозамкнутая модель магний-цинк. Но так как решетка в этом случае не разрушается, коррозия интерметаллического соединения $MgZn_2$ меньше, чем коррозия модели магний-цинк, и практически равна коррозии цинка. Это сравнение показывает принципиальное отличие в коррозионном поведении интерметаллического соединения $CuAl_2$ и $MgZn_2$.

Исследование поляризационных кривых интерметаллического соединения $MgZn_2$ магния, цинка и алюминия, распределение потенциалов на поверхности короткозамкнутых моделей $Al/MgZn_2$ и коррозии интерметаллического соединения $MgZn_2$ в контакте с алюминием показывает, что интерметаллическое соединение $MgZn_2$ в контакте с алюминием работает в качестве анодной фазы. Однако алюминий — мало эффективный катод. Следовательно, коррозия интерметаллического соединения $MgZn_2$, находящегося в контакте с алюминием, будет одного порядка с коррозией интерметаллического соединения, корродирующего без контакта с алюминием.

Обсуждение результатов

Г. В. Акимов [7] допускает возможность работы небольших групп ион-атомов металла в качестве катодов или анодов. В частности, при так называемой экстрагивной форме разрушения металла поверхность рассматривается как система микропар замикроскопических размеров. На основании этого положения удалось достаточно хорошо разобраться в коррозионном поведении интерметаллического соединения $CuAl_2$ и в соответствии с этим объяснить механизм интеркристаллитной коррозии дуралюмина [4]. Анализ проведенных экспериментов по исследованию коррозионной стойкости интерметаллического соединения $MgZn_2$ показывает, что и в данном случае удовлетворительное объяснение процесса разрушения интерметаллического соединения $MgZn_2$ возможно, если рассматривать интерметаллическое соединение $MgZn_2$ как систему микропар замикроскопических размеров. Заключение о ходе процесса на интерметаллическом соединении $MgZn_2$ можно сделать на основании следующих данных: изменение потенциала в процессе зачистки интерметаллического соединения, анализ растворов после коррозии интерметаллического соединения $MgZn_2$, изменения силы тока пары $MgZn_2/Mg$ во времени, сравнение коррозии интерметаллического соединения $MgZn_2$ с коррозией короткозамкнутой модели Mg/Zn и коррозией образцов магния и цинка, характера поляризационных кривых интерметаллического соединения $MgZn_2$—магния и цинка.

Первичный процесс коррозии интерметаллического соединения $MgZn_2$ создает некоторые «замикроскопические надрезы» за счет энергичного перехода в раствор магния с каких-то плоскостей интерметаллического соединения. Контакт интерметаллического соединения с алюминием мало изменит картину коррозии интерметаллического соединения, так как алюминий является мало эффективным катодом.

Предположим, что мы имеем сплав Al-Zn-Mg, в котором интерметаллическое соединение $MgZn_2$ в тонкодисперсной форме выделилось по границам зерен и представляет собой в некоторых участках сплошные цепочки. Коррозия такого сплава, не подвергающегося растяжению, протекает следующим образом. В первый момент коррозии в раствор переходит магний из интерметаллического соединения $MgZn_2$, расположенного по границам зерен. По мере перехода в раствор ион-атомов магния поверхность интерметаллического соединения обогащается ион-атомами цинка и, следовательно, дальше коррозия по границам зерен может протекать по существу за счет коррозии цинка.

Но цинк корродирует даже в контакте с алюминием очень медленно. Интерметаллическое соединение $CuAl_2$ корродирует примерно в 20 раз энергичнее алюминия [4], в то время как интерметаллическое соединение $MgZn_2$ корродирует только в 6 раз энергичнее алюминия. Таким образом, интенсивного развития интеркристаллитной коррозии за счет разрушения магния и цинка из интерметаллического соединения $MgZn_2$, выделившегося по границам зерен в сплавах системы Al-Zn-Mg, ожидать нельзя.

Рассмотрим поведение того же сплава Al-Zn-Mg, к которому приложено напряжение растяжения. В первый момент коррозии в раствор также переходит магний из интерметаллического соединения $MgZn_2$, расположенного по границам зерен сплава. Как было показано ранее, количество магния, перешедшего в раствор из интерметаллического соединения $MgZn_2$, значительно больше количества магния, находящегося в мономолекулярном слое этого соединения. В соответствии с этим мы предположили, что магний переходит в раствор из глубины решетки с плоскостей, богатых ион-атомами магния. Вероятно этим самым создаются «замикроскопические надрезы» в интерметаллическом соединении $MgZn_2$.

Приложенные напряжения растяжения могут играть двоякую роль

в ускорении процесса коррозии. Прежде всего напряжения растяжения могут раздвигать решетку по плоскостям перехода ион-атомов магния в раствор и способствовать проникновению электролита. Это, в свою очередь, вызовет энергичный переход нижележащих ион-атомов магния в раствор и, следовательно, углубление трещины. Напряжения растяжения могут механически разрушить решетку в связи с ее ослаблением, вызванным переходом ион-атомов магния в раствор и сосредоточением напряжения на дне замикроскопических трещин. Разрушение решетки также приведет к проникновению электролита в глубину и, следовательно, вызовет энергичный переход новых ион-атомов магния в раствор. Цинк в интерметаллическом соединении для последнего случая работает, очевидно, только в качестве катода и ускоряет процесс коррозии магния.

Таким образом, процесс интеркристаллитной коррозии сплавов Al-Zn-Mg, протекающей относительно медленно, обусловлен в основном переходом в раствор магния и цинка из интерметаллического соединения лимитирующим фактором в данном случае будет коррозия цинка. Процесс коррозии этого же сплава под напряжением, так называемое явление коррозионного растрескивания, протекающего очень быстро, обусловлен в основном переходом ион-атомов магния в раствор и, вероятно, разрушением или деформацией интерметаллического соединения $MgZn_2$. Коррозионное растрескивание сплавов системы Al-Zn-Mg, как было предположено выше, обусловлено в основном переходом в раствор магния из интерметаллического соединения $MgZn_2$, выпадающего по границам зерен; поэтому, очевидно, можно предположить, что чем сплошнее будут заняты границы кристаллов интерметаллическим соединением, тем большей склонностью к коррозионному растрескиванию будет обладать данный металл. Термическая обработка сплава, деформация или присадка других элементов в сплав, вызывающие уменьшение сплошности выделения интерметаллического соединения $MgZn_2$ по границам зерен и возникновение барьеров между кристаллами интерметаллического соединения, тормозит процесс коррозионного растрескивания сплава.

Таким образом, основным фактором, определяющим процесс интеркристаллитной коррозии сплавов типа дуралюминия [4], является разрушение интерметаллического соединения $CuAl_2$.

В сплавах системы Al-Zn-Mg, в которых упрочняющей фазой служит $MgZn_2$, основным фактором, определяющим процесс коррозионного растрескивания, является разрушение интерметаллического соединения $MgZn_2$. По аналогии можно предположить, что коррозионное растрескивание сплавов типа электрон, в которых выпадает интерметаллическое соединение Al_3Mg_4, также, вероятно, обусловлено разрушением интерметаллического соединения Al_3Mg_4. Таким образом интерметаллические соединения, выпадающие по границам зерен, как упрочняющие фазы в алюминиевых сплавах, играют основную роль в интеркристаллитной коррозии и коррозионном растрескивании данных сплавов. Отсюда можно сделать заключение, что подбор новых сплавов, устойчивых в отношении интеркристаллитной коррозии и коррозионного растрескивания, должен начинаться с исследования коррозионной стойкости упрочняющих фаз. Стойкие интерметаллические соединения должны предохранить от интеркристаллитной коррозии и коррозионного растрескивания новые подбираемые сплавы.

В заключение выражаю благодарность члену-кореспонденту АН СССР Г. В. Акимову за проявленное внимание к настоящей работе.

Выводы

1. Исследовалась коррозионная стойкость интерметаллического соединения $MgZn_2$, выпадающего по границам зерен в сплавах системы Al-Zn-Mg.

2. Потенциал интерметаллического соединения $MgZn_2$ в процессе зачистки в растворе 3%-ного NaCl изменяется на 0,567 V. На магнии и цинке в тех же условиях потенциал меняется только на 0,068 V.

3. Процесс разрушения интерметаллического соединения $MgZn_2$ начинается переходом в раствор ион-атомов магния. По мере увеличения времени коррозии интерметаллического соединения $MgZn_2$ в растворе обнаруживаются ионы цинка.

4. Высказано предположение, что процесс коррозии сплавов системы Al-Zn-Mg под напряжением, так называемое явление коррозионного растрескивания, обусловлено в основном переходом в раствор магния из интерметаллического соединения $MgZn_2$.

Всесоюзный институт
Авиационных материалов
Москва

Поступила
3.I.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Я. Сольдау и М. И. Замоторин, Z. anorg. u. allgem. Chemie, 213, S. 377, 1933.
2. Dix, Metals Technology, 7, No 4, 1940.
3. Althof, Luftfahrtforschung, 15, 60, 821938.
4. А. И. Голубев, Журн. физ. хим., 22, № 5, 1948.
5. Е. М. Зарецкий, ДАН СССР, 58, № 1; 58, № 4, 1947.
6. Г. Б. Кларки Г. В. Акимов, ДАН СССР, 30, 798, 1941.
7. Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, Изд. АН СССР, 1945.

ДИСКУССИЯ

О СТАТЬЕ А. Е. ГЛАУБЕРМАНА «ТЕОРИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ МЕТАЛЛОВ»

А. Г. Самойлович

В своей статье [1] А. Е. Глауберман утверждает, что теории поверхностного натяжения металлов, предложенные Гогейтом и Котери, Брегером и Жуховицким, Самойловичем необоснованно приписывают определяющую роль кинетической энергии в величине поверхностного натяжения металлов и поэтому являются неверными. Подтверждение этого он видит в своем ошибочном расчете.

Глауберман напрасно объединяет эти три совершенно различные работы. Как было впервые отмечено в работе Самойловича [2], теория Гогейта и Котери основана на грубой вычислительной ошибке (неправильное дифференцирование) и ее давно пора перестать цитировать.

Что же касается работы Глаубермана, то в ней повторена ошибка некоторых старых работ, развернутая критика которых была дана ранее [2]. Эта ошибка заключается в игнорировании условий равновесия капиллярного слоя, без учета которых не может быть правильно вычислено поверхностное натяжение, так как это есть термодинамическая величина, определяемая для равновесной системы. Доказано [2], что принципиально невозможно получить положительное значение поверхностного натяжения без учета анизотропной части давления электронного газа. И если Глауберману это все же удалось. то отсюда вытекает лишь тс, что в его расчетах есть вычислительная ошибка.

Этот вывод вытекает также из следующего. Глауберман получает, что доля, вносимая кинетической энергией в поверхностное натяжение, отрицательна и вдвое меньше доли, вносимой электростатической энергией, и видит в этом точное выполнение теоремы вириала. Как раз из теоремы вириала вытекает невозможность этого результата. Дело в том, что при вычислении электростатической части поверхностного натяжения Глауберман вычисляет полную электростатическую энергию металла, тогда как в теорему вириала входит потенциальная энергия электронов.

Неправильно написана Глауберманом формула (21) для избыточной неэлектростатической энергии.

Таким образом, работа Глаубермана, по нашему мнению, ничего не опровергает в теориях Брегера и Жуховицкого и Самойловича и ничего не вносит нового в данный вопрос.

Поступила
19.IV.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Глауберман, Журн. физ. хим., **23**, 115, 1949.
2. А. Г. Самойлович, ЖЭТФ, **16**, 135, 1946.

ОТВЕТ НА СТАТЬЮ А. Г. САМОЙЛОВИЧА

А. Е. Глауберман

Возражения А. Г. Самойловича на некоторые положения нашей статьи [1] представляются нам необоснованными.

Теории Гогейта и Котери, Брегера и Жуховицкого, Самойловича, несмотря на существенные различия в моделях металла и способах расчета, страдают общей неправильностью трактовки вопроса о поверхностном натяжении металлов. Неправильность представления об определяющей роли кинетической энергии электронов в величине поверхностного натяжения металлов, свойственная указанным теориям, заставляет с принципиальной точки зрения ставить их в один ряд, независимо от деталей и погрешностей расчета.

Возражения Самойловича основаны на апелляции к его неправильной работе [2]. Приведенное в конце статьи Самойловича рассуждение о теореме вириала неправильно. Вопреки мнению А. Г. Самойловича, потенциальная энергия, входящая в соотношение вириала, должна представлять собой не потенциальную энергию лишь одних электронов, а полную потенциальную энергию металла. Как было показано [1], поверхностное натяжение металлов определяется в основном избыточной потенциальной энергией металла, связанной с наличием граничной поверхности. Кинетические силы при этом вносят отрицательный вклад в величину поверхностного натяжения металла, что физически совершенно понятно, так как кинетические силы в металлах представляют собой силы отталкивания. То, что в корне неправильная трактовка вопроса о природе поверхностного натяжения металлов продолжает отстаиваться, делает очевидной необходимость опубликования подробной критики теории А. Г. Самойловича.

Поступила
7.VI.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Глауберман, Журн. физ. хим., **23**, 115, 1949.
2. А. Е. Самойлович, Журн. физ. хим., **16**, 1946.

СОРБЦИЯ И СТРУКТУРА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

VI. СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина с участием Д. П. Тимофеева

Адсорбционные свойства активных углей по отношению к парообразным веществам в значительной степени зависят от их структуры. В свете потенциальной теории физической адсорбции структура углей определяется распределением объемов заполненного адсорбционного пространства по их размерам. Так как при температурах ниже критической процесс адсорбции сводится к заполнению объема микропор ожиженным паром, то в простейшем случае структурную характеристику адсорбента возможно представить кривой, выражающей распределение объемов микропор по их радиусам.

Активные угли отличаются от многих других адсорбентов чрезвычайно мелкими порами, часто сравнимыми по порядку величины с размером адсорбируемых молекул. Наложение адсорбционных потенциалов противоположных стенок пор приводит к возрастанию адсорбционных потенциалов в объеме пор и тем в большей степени, чем мельче поры. Поэтому основная характеристика системы адсорбент — адсорбируемое вещество в потенциальной теории адсорбции — характеристическое уравнение, выражающее распределение объемов заполняемого адсорбционного пространства по адсорбционным потенциалам, — определяется структурой активного угля.

К сожалению, мы не располагаем методами непосредственного исследования структуры столь мелкопористых адсорбентов, как активные угли. К тому же для микропор произвольной формы, образуемых межкристаллитными пространствами и изъянами в кристаллической решетке элементарных кристалликов, представление о размерах пор и, в частности, об их радиусах не имеет четкого физического смысла. В особенности это имеет место для турбостратной структуры углерода.

Более четкий физический образ имеют объемы заполняемого адсорбционного пространства и соответствующие им значения адсорбционных потенциалов. В известном приближении обе эти величины легко вычисляются из опытных данных по величинам адсорбции и равновесным давлениям. Из них адсорбционный потенциал является функцией структуры угля. Таким образом, классификация структурных типов активных углей может быть основана на рассмотрении характеристических кривых. Несмотря на косвенный путь оценки структуры активных углей, ценность подобной классификации заключается в том, что характеристические кривые непосредственно определяют форму изотерм адсорбции парообразных веществ для различных температур. В дальнейшем в известном приближении будет составлено представление и о распределении объемов адсорбционного пространства по их линейным размерам.

Структурные типы активных углей по экспериментальным данным

Наши исследования адсорбционных свойств активных углей прогрессирующей активации из сахарного кокса [1], кокса из фенолаль-

дегидной смолы [2] и кокса из древесной смолы [3] уже привели к накоплению обширного экспериментального материала. Дополнительные опыты были поставлены по измерению изотерм адсорбции паров на сажах, не обладающих порами с размерами, характерными для микропор.

Анализ изотерм адсорбции паров бензола активными углями из сахара прогрессирующей активации [1,4] позволил установить для образцов углей с обгарами, не превышающими 50—60% в широком интервале заполнений, характеристическое уравнение:

$$W = W_0 \exp[-k\varepsilon^2], \tag{1}$$

где произведение из величины адсорбции a на молярный объем ожиженного пара v при температуре опыта T служит мерой заполненного объема адсорбционого пространства W:

$$W = a \cdot v \tag{2}$$

и ε — адсорбционный потенциал, выражающийся по потенциальной теории адсорбции:

$$\varepsilon = 2{,}303\, RT \lg p_s/p, \tag{3}$$

где p_s — упругость насыщенного пара и p — равновесное давление, соответствующее величине адсорбции a.

Если воспользоваться условием аффинности характеристических кривых для различных паров при равных объемах заполненного адсорбционного пространства:

$$\beta = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}, \tag{4}$$

то уравнение (1) совместно с (2), (3) и (4) приводит к уравнению изотермы адсорбции:

$$a = \frac{W_0}{v} \exp\left[-B\frac{T^2}{\beta^2}(\lg p_s/p)^2\right], \tag{A}$$

где

$$B = 20{,}75\, k, \tag{5}$$

если адсорбционные потенциалы выражаются в малых калориях на моль. Для стандартного пара (обычно бензола) $\beta = 1$.

Так как наше исследование выполнялось со стандартным паром (бензолом), то в дальнейшем при применении уравнения будет для этого случая подразумеваться $\beta = 1$. После логарифмирования уравнение (А) легко приводится к линейной форме:

$$\lg a = C - D(\lg p_s/p)^2, \tag{6}$$

где

$$C = \lg \frac{W_0}{v} \tag{7}$$

и

$$D = 0{,}434\, BT^2. \tag{8}$$

Для бензола при 20°С

$$B = \frac{D}{3{,}73 \cdot 10^4}. \tag{9}$$

Таким образом, критерием соответствия уравнения изотермы адсорбции (*А*) и уравнения характеристической кривой (*1*) опытным данным будет выполнение линейной зависимости в координатах $\lg a - (\lg p_s/p)^2$.

В качестве примера на рис. 1 приведены типичные изотермы адсорбции по уравнению (А) для сахарных углей серии А в линейной форме. В соответствии с уравнением (6) на осях ординат графиков отложены логарифмы величин адсорбции и на осях абсцисс квадраты логарифмов относительных давлений. Для образцов активных углей с обгарами, не превышающими 40—50%, уравнение (А) удовлетворяет опытным данным в широком интервале относительных давлений p/p_s от $1\cdot10^{-5}$ до 0,4—0,5 (примеры изотерм для углей А2 и А5 на рис. 1) или величин заполнений адсорбционного пространства a/a_s от 0,15 до 0,95.

Для углей с более высокими обгарами, например для угля А6 на рис. 1 с обгаром 60% уравнение (А) применимо только в интервале относительных давлений p/p_s от $1\cdot10^{-5}$ до $5\cdot10^{-3}$; при больших давлениях наблюдается отклонение экспериментальных точек от линейной зависимости. Изотерма адсорбции для предельно активированного угля А8 с обгаром около 95% вообще не выражается уравнением (А), и линейная зависимость согласно (6) не соблюдается во всем интервале равновесных давлений (верхняя кривая на рис. 1).

Таким образом, уравнение характеристической кривой (*1*) и соответствующее ему уравнение изотермы адсорбции (А) применимы для умеренно проактивированных углей, характеризующихся развитием относительно мелких микропор. Угли такого типа применяются в технике для адсорбции парообразных веществ при малых и средних равновесных концентрациях.

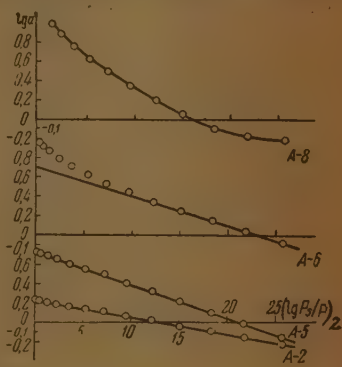


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров бензола при 20° С в линейной форме по уравнению (А) для углей из сахара серии А

В табл. 1 и 2 содержатся константы уравнений характеристической кривой (*1*) и изотермы адсорбции (А) для углей из сахарного кокса [1], кокса из бакелитовой смолы [2] и кокса из древесной смолы [3]. Каждой серии углей соответствует ряд образцов, полученных в результате прогрессирующего активирования исходного кокса углекислым газом. В таблицах указаны интервалы относительных давлений, в которых применимо уравнение изотермы адсорбции (А).

С увеличением обгара углей наблюдается возрастание констант уравнения изотермы адсорбции (А) — предельного объема адсорбционного пространства W_0 и константы B. Мы уже неоднократно отмечали в наших предыдущих сообщениях, что константы W_0 близки к объемам микропор углей, если величины обгаров углей не слишком значительны [1,3]. Характерной особенностью образцов сахарных углей с весьма малыми обгарами, показывающими обращение ряда Траубе при адсорбции представителей гомологического ряда одноосновных жирных кислот из водных растворов, являются повышенные значения констант B.

Возрастание обгара углей, соответствующее развитию более крупных микропор, приводит к сужению интервала применимости уравнения изотермы адсорбции (А) со стороны высоких относительных давлений. Для изученных образцов активных углей константы W_0 уравнения заключаются в пределах 0,02—0,65 см³/г и константы B — в пределах $0{,}2\cdot10^{-6}$ — $1{,}0\cdot10^{-6}$. Если исключить угли с весьма малыми обгарами, представляющими ограниченный интерес, то интервалы изменения констант сужаются для W_0 от 0,2 до 0,65 см³/г и B — от $0{,}4\cdot10^{-6}$ до

Таблица 1

Константы уравнений изотермы адсорбции (А) и характеристической кривой для активных углей из сахара и бакелитовой смолы

Бензол 20°С

Исходный материал	Температура активирования, °С	Обгар, %	Обозначение угля	W, см³/г	$B \cdot 10^6$	$k \cdot 10^6$	Интервал применимости p/p_s
Сахарный кокс	850	3,7	B1	0,070	0,592	2,88	$1 \cdot 10^{-5}$—0,4
		5,7	B2	0,093	0,523	2,52	$1 \cdot 10^{-5}$—0,4
		11,3	B3	0,202	0,433	2,08	$2 \cdot 10^{-5}$—0,4
		19,4	B4	0,305	0,548	2,64	$1 \cdot 10^{-5}$—0,1
		41,4	B5	0,530	0,894	4,31	$1 \cdot 10^{-5}$—0,1
		62,5	B6	0,553	0,992	4,78	$1 \cdot 10^{-5}$—$5 \cdot 10^{-3}$
	1000	3,9	A1	0,044	0,634	3,05	$1 \cdot 10^{-5}$—$3 \cdot 10^{-2}$
		9,1	A2	0,149	0,466	2,24	$1 \cdot 10^{-2}$—0,2
		17,6	A3	0,209	0,509	2,45	$1 \cdot 10^{-5}$—0,5
		22,0	A4	0,308	0,699	3,36	$1 \cdot 10^{-5}$—$3 \cdot 10^{-2}$
		37,4	A5	0,474	0,928	4,47	$1 \cdot 10^{-5}$—0,4
		57,9	A6	0,511	0,900	4,33	$1 \cdot 10^{-5}$—$5 \cdot 10^{-3}$
Кокс из бакелитовой смолы	750	28,0	E1	0,195	0,535	2,58	$1 \cdot 10^{-5}$—0,95
		50,4	E3	0,304	0,583	2,81	$1 \cdot 10^{-5}$—$1 \cdot 10^{-2}$
		70,9	E4	0,415	0,700	3,37	$1 \cdot 10^{-5}$—$1 \cdot 10^{-1}$
	850	2,0	D1	0,026	0,325	1,56	$3 \cdot 10^{-5}$—$3 \cdot 10^{-2}$
		3,9	D2	0,084	0,336	1,62	$1 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-1}$
		13,4	D3	0,250	0,620	2,99	$1 \cdot 10^{-5}$—$1 \cdot 10^{-2}$
		19,5	D4	0,297	0,620	2,99	$1 \cdot 10^{-5}$—$1 \cdot 10^{-2}$
		10,6	D5	0,511	0,837	4,03	$1 \cdot 10^{-5}$—$1 \cdot 10^{-1}$
		61,3	D6	0,600	1,00	4,82	$1 \cdot 10^{-5}$—$1 \cdot 10^{-2}$
	1000	6,3	C2	0,090	0,807	3,89	$1 \cdot 10^{-5}$—$1 \cdot 10^{-2}$
		10,5	C3	0,185	0,860	4,14	$1 \cdot 10^{-5}$—$1 \cdot 10^{-2}$
		12,2	C5	0,228	0,713	3,44	$1 \cdot 10^{-5}$—0,4
		13,4	C6	0,272	0,807	3,89	$1 \cdot 10^{-5}$—$3 \cdot 10^{-2}$
		49,1	C7	0,362	0,900	4,33	$1 \cdot 10^{-5}$—$3 \cdot 10^{-1}$
		72,7	C8	0,415	1,01	4,87	$1 \cdot 10^{-5}$—$5 \cdot 10^{-3}$

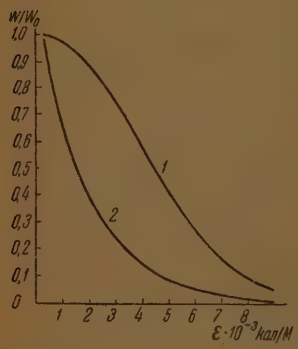


Рис. 2. Общая форма характеристических кривых для паров бензола по уравнениям (1) и (10)

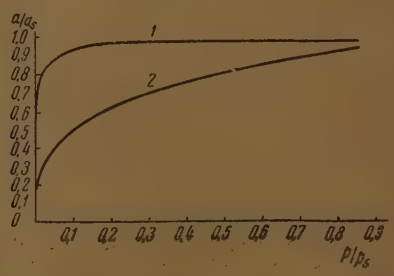


Рис. 3. Общая форма изотерм адсорбции паров бензола по уравнениям (А) и (В)

$1{,}0 \cdot 10^{-6}$. Указанным интервалам величин констант отвечает изменение адсорбируемости паров бензола в весьма широких пределах.

На рис. 2 изображена характеристическая кривая *1*, построенная по уравнению (1), и на рис. 3 — соответствующая ей изотерма адсорбции паров бензола при 20°С, удовлетворяющая уравнению изотермы (А)

(кривая *1*). Константы уравнений: $k = 3{,}61 \cdot 10^{-8}$ и $B = 0{,}75 \cdot 10^{-6}$. Изотерма адсорбции выражается резко поднимающейся выпуклой кривой, практически достигающей предела адсорбции $\left(a_s = \frac{W_0}{v}\right)$ при относительном давлении около 0,2.

Семейство характеристических кривых, вычисленных по уравнению (1) и соответствующих различным значениям констант B уравнения изотермы (А), где $B = 20{,}75\,k$, изображены на рис. 4. На рис. 5 показано изменение формы изотермы адсорбции паров бензола при 20° по мере возрастания константы B для начальной области относительных давлений до $p/p_s = 0{,}2$. Из графика ясно видно, что по мере увеличения константы B величины адсорбции в области малых равновесных концентраций резко убывают. Таким образом, константа B уравнения изотермы адсорбции (А) определяет форму изотермы.

Изменение первой константы уравнения W_0, выражающей предельный объем заполненного адсорбционного пространства, приводит к

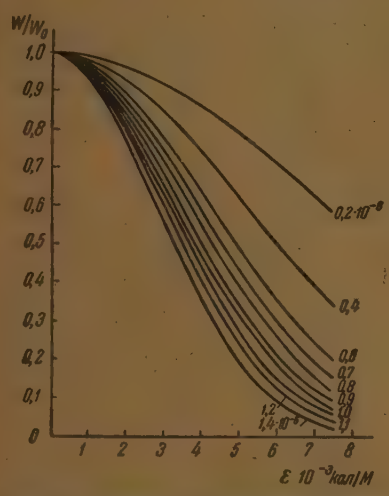


Рис. 4. Семейство характеристических кривых по уравнению (1)

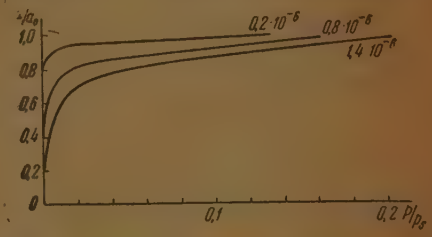


Рис. 5. Семейство изотерм адсорбции паров бензола при 20° С по уравнению (А)

аффинному преобразованию изотермы без изменения формы кривой. Другими словами, согласно уравнению (А), величины адсорбции прямо пропорциональны значению константы W_0.

При достаточно больших обгарах в процессе прогрессирующего активирования угля значительно возрастают размеры микропор. Эффект повышения адсорбционных потенциалов в микропорах резко ослабевает. Изотерма адсорбции, изменяясь по форме, стремится приобрести общий характер кривой, свойственный для непористых препаратов углерода или крупнопористых углей, практически не содержащих микропор.

Это вырождение формы изотермы и, соответственно, характеристической кривой становится заметным для активных углей с обгарами, обычно превышающими 50%, и сказывается вначале на существенном перемещении верхней границы применимости уравнения (А) в область значительно меньших относительных давлений. Наглядным примером служит изотерма адсорбции паров бензола для угля А6, изображенная на рис. 1. По сравнению с углем А5 с обгаром около 40% верхняя граница относительных давлений уменьшается с 0,4 до $5 \cdot 10^{-3}$ (см. табл. 1). Экспериментальные точки для угля А6 при $p/p_s > 5 \cdot 10^{-3}$ резко отклоняются от прямой в сторону больших значений величин адсорбции. Это отклонение нельзя приписать процессу капиллярной конденсации, который исключается для паров бензола при 20°С в области относительных давлений $5 \cdot 10^{-3} - 0{,}2$.

Таблица 2

Константы уравнений изотермы адсорбции (А) и характеристической кривой для активных смоляных углей

Бензол 20°С

Исходный материал	Т-ра активированн. °С	Обгар, %	Обозначение	W_0, см³/г	$B \cdot 10^6$	$k \cdot 10^6$	Интервал применимости p/p_s
Кокс G из древесной смолы (береза)	850	1,6	G1	0,016	0,218	1,05	$1 \cdot 10^{-5}$—0,2
		5,1	G2	0,067	0,425	2,05	$1 \cdot 10^{-5}$—0,2
		11,1	G3	0,121	0,519	2,50	$1 \cdot 10^{-5}$—0,2
		18,7	G4	0,146	0,543	2,63	$1 \cdot 10^{-5}$—0,15
		30,8	G5	0,233	0,643	3,10	$1 \cdot 10^{-5}$—0,15
		48,1	G6	0,651	0,696	3,35	$1 \cdot 10^{-5}$—0,15
Кокс H из древесной смолы		1,6	H1	0,056	0,208	1,00	$1 \cdot 10^{-5}$—0,1
		8,1	H2	0,064	0,454	2,18	$1 \cdot 10^{-5}$—0,1
		19,5	H3	0,116	0,588	2,83	$1 \cdot 10^{-5}$—$5 \cdot 10^{-2}$
		35,6	H4	0,192	0.576	2,77	$1 \cdot 10^{-5}$—0,1
		49.5	H5	0,261	0,582	2,80	$1 \cdot 10^{-5}$—$3 \cdot 10^{-2}$
		74,2	H6	0,430	0,842	4,05	$1 \cdot 10^{-5}$—$3 \cdot 10^{-2}$
Кокс I из древесной смолы		5,3	I1	0,034	0,071	0,342	$1 \cdot 10^{-5}$—0,1
		12,1	I2	0,052	0,432	2,08	$4 \cdot 10^{-5}$—$5 \cdot 10^{-2}$
		20,0	I3	0,094	0,765	3,68	$4 \cdot 10^{-5}$—$5 \cdot 10^{-2}$

При обгаре свыше 75% для углей серии А (угли А7 и А8) изотерма адсорбции (А) становится вообще неприменимой и в координатах $\lg a - (\lg p_s/p)^2$ экспериментальные точки ложатся на вогнутую кривую (рис. 1). Аналогичная картина наблюдается для предельно активированных смоляных углей С9, D7, G7, G8, H7, 15, 16 и 17.

Детальный анализ характеристических кривых для перечисленных углей показал, что в этом случае интегральное распределение объемов адсорбционного пространства по адсорбционным потенциалам выражается уравнением:

$$W = W_0' \exp[-m\varepsilon], \tag{10}$$

где W_0' — предельный объем адсорбционного пространства, соответствующий $p/p_s = 1$ или $\varepsilon = 0$, и m — константа функции распределения. Подставляя в уравнение (10) выражения для W и ε по (2) и (3) и учитывая условия аффинности (4), мы получим аналогичным путем уравнение изотермы адсорбции пара, соответствующее уравнению характеристической кривой (10):

$$a = \frac{W_0'}{v} \exp\left[-A \frac{T}{\beta} \lg p_s/p\right], \tag{B}$$

где

$$A = 4{,}56 \cdot m, \tag{11}$$

если адсорбционные потенциалы выражаются в малых калориях на моль.

Уравнение (В) легко приводится к линейной форме путем логарифмирования правой и левой его частей:

$$\lg a = M - N \lg p_s/p, \tag{12}$$

где

$$M = \lg \frac{W_0'}{v} \tag{13}$$

и

$$N = 0{,}434\, AT. \tag{14}$$

Для стандартного пара (бензола) $\beta = 1$, что в дальнейшем будет подразумеваться при применении уравнения для этого случая.

Легко видеть согласно (12), что уравнение (В) является разновидностью уравнения изотермы Фрейндлиха, так как, потенцируя (12), получаем:

$$a = M\,(p/p_s)^N. \tag{15}$$

Для бензола при 20°С ($T = 293$°К):

$$N = 127A. \tag{16}$$

Критерием соответствия уравнения изотермы адсорбции (А) и уравнения характеристической кривой (10) опытным данным будет выполнение линейной зависимости в координатах $\lg a - \lg p_s/p$. На рис. 2 изображена характеристическая кривая *2* для бензола, построенная по уравнению (10) при $m = 5 \cdot 10^{-4}$, и на рис. 3 — соответствующая ей изотерма адсорбции паров бензола при 20°С, удовлетворяющая уравнению изотермы (В) при $A = 2{,}28 \cdot 10^{-3}$ (кривая *2*). Из графиков ясно видно различие характеристических кривых и изотерм для предельных типов структур активных углей. Для изотермы (В) величины адсорбции существенно возрастают во всем интервале относительных давлений; в области малых давлений величины адсорбции малы по сравнению с вычисленными по уравнению (А). Как и для уравнения (А), в данном случае изменение константы W_0' приводит к аффинному преобразованию изотермы; с увеличением константы A изотерма (В) становится менее выпуклой в начальном участке.

Уравнение изотермы адсорбции (В) еще не проверялось на опыте. Поэтому мы произвели необходимые вычисления для изотерм адсорбции паров бензола, измеренных при 20°С по вакуумному методу сорбционных весов, для предельно активированных углей или углей с весьма большими обгарами из сахарного кокса А7 и А8, кокса из бакелитовой смолы С9 и D7, кокса из древесной смолы G7, G8, H7, 15 и 17. Данные об условиях активирования этих углей углекислым газом и обгарах приведены в табл. 3. Дополнительно были измерены изотермы адсорбции на двух образцах американской сажи (сажи «Космос» и сажи «Сферон» и угле из окиси углерода. Эти образцы принадлежат к числу адсорбентов с «открытой поверхностью» и в заметных количествах не обладают порами с размерами порядка оцениваемых для микропор активных углей. Приведем их краткую характеристику:

1) Каналовая сажа Spheron Grade 6. Имеет частицы шарообразной формы согласно электрономикроскопическим снимкам [5]. Средний диаметр частиц, вычисленный по снимкам, 285Å и удельная поверхность, измеренная по низкотемпературной адсорбции азота по методу Брунауэра, Эмметта и Теллера, $S = 110$ м²/г [6]. Отношение удельной поверхности S к вычисленной согласно электрономикроскопическим снимкам 1,43 [5]. Таким образом, эта сажа представляет собой практически непористый препарат углерода. Удельная поверхность, по из-

мерениям Киселева с метиловым спиртом, $S = 107$ м²/г и по нашим опытам с бензолом $S = 77$ м²/г.

2) Печная сажа «Kosmos». Образец непористой сажи. Удельная поверхность, по нашим измерениям с бензолом, найденная по методу (БЭТ) $S = 20$ м²/г. Для образца «Космос 20» $S = 29$ м²/г и «Космос 40» $S = 45$ м²/г по литературным данным.

3) Уголь из окиси углерода (уголь CO). Получен по Гофману путем термического разложения окиси углерода при 450°C над порошком восстановленного железа [7]. Железо из угля отмыто при многократной обработке при кипячении соляной кислотой с последующим тщательным промыванием водой. По нашим измерениям [1] удельная поверхность угля CO, вычисленная по уравнению (БЭТ), составляет: по опытам с бензолом $S = 164$ м²/г, метиловым спиртом $S = 164$ м²/г, четыреххлористым углеродом $S = 165$ м²/г, гексаном $S = 164$ м²/г и хлороформом $S = 161$ м²/г.

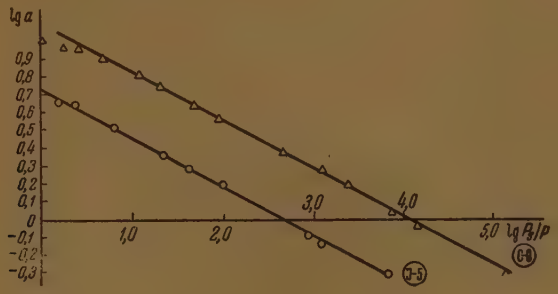


Рис. 6. Изотермы адсорбции паров бензола при 20° C в линейной форме по уравнению (B)

На рис. 6 изображены в качестве типичных примеров опытные изотермы адсорбции паров бензола при 20°C в соответствии с уравнением изотермы (B) в линейной форме по (12). Экспериментальные точки вполне удовлетворительно ложатся на прямые линии, что указывает на применимость уравнений характеристической кривой (10) и изотермы (B) в широком интервале относительных давлений. По параметрам прямых легко вычисляются константы W_0' и A, которые могут быть применены для вычисления величины адсорбции при различных относительных давлениях. В табл. 3 содержатся величины констант уравнений характеристической кривой (10) и изотерм адсорбции (B).

Для изученных образцов активных углей предельные объемы адсорбционного пространства W_0' изменяются в широких пределах от 0.30 до 2,09 см³/г. Резко пониженные значения W_0' для саж обязаны относительно малым удельным поверхностям этих препаратов углерода. Константы A изотерм для активных углей и угля из окиси углерода заключаются в более узких пределах от $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ до $2{,}6 \cdot 10^{-3}$. Заметно повышенные значения наблюдаются для всех саж (около $4{,}2 \cdot 10^{-3}$).

Верхняя граница применимости уравнения (B) для активных углей не превышает $p / p_s = 0{,}4$. При больших давлениях экспериментальные точки в линейном графике рис. 6 располагаются ниже прямой. Это указывает на то, что предельные объемы адсорбционного пространства W_0', входящие в уравнение (B), имеют в известной мере эффективный характер, причем чем ниже верхний предел применимости уравнения, обычно в результате достижения почти постоянной предельной величины адсорбции, когда еще p / p_s не равно единице, тем более расхожде

Таблица 3

Константы уравнений изотермы адсорбции (В) и характеристической кривой для активных углей и саж

Бензол 20°С

Исходный материал	Т-ра активирован. °С	Обгар %	Обозначение угля	W_0, см³/г	$A \cdot 10^3$	$m \cdot 10^4$	Интервал применимости p/p_s
Сахарный кокс . .	1000	79,7	A7	2,09	2,54	5.56	$1 \cdot 10^{-5}$—$>0,1$
		95,5	A8	2,09	2,54	5,56	$1 \cdot 10^{-5}$—$>0,1$
Кокс из бакелитовой смолы	1000	88,0	C9	1,15	2,17	4,77	$1 \cdot 10^{-5}$—0,15
	850	77.7	D7	1,78	2,15	4,73	$1 \cdot 10^{-5}$—0,1
Кокс G из древесной смолы		74,1	G7	0,820	1,77	3,88	$1 \cdot 10^{-6}$—$1 \cdot 10^{-2}$
	850	83,2	G8	0,820	1,77	3,88	$1 \cdot 10^{-5}$—$2 \cdot 10^{-2}$
Кокс H из древесной смолы	850	83,5	H7	0,756	1.54	3,38	$1 \cdot 10^{-5}$—0,1
Кокс I из древесной смолы	850	51,9	I5	0,489	2,23	4,89	$1 \cdot 10^{-2}$—0,4
		82,0	I7	0,304	2,39	5,23	$1 \cdot 10^{-3}$—0,3
Сажа «Космос» . . .	—	—	—	0,0252	4,20	9,21	$1 \cdot 10^{-2}$—0,5
Сажа «Сферон 6» . .	—	—	—	0,0892	4,25	9,32	$1 \cdot 10^{-2}$—0,5
Уголь из СО.. . . .			CO	0,149	2,59	5,68	$1 \cdot 10^{-4}$—0,4

ние между предельным объемом v_s адсорбированного пара в виде жидкости и W_0'. Так, для угля I5 уравнение (В) применимо до $p/p_s = 0,4$, $v_s = 0,409$ см³/г и $W_0' = 0,485$ см³/г. Для угля C9 верхняя граница $p/p_s = 0,15$ и при $V_s = 0,89$ см³/г, $W_0' = 1,15$ см³/г. Для аналогичного угля A7 $v_s \approx 1,5$ см³/г и $W_0' = 2,09$ см³/г. Таким образом, обычно объем адсорбционного пространства W_0' более или менее значительно превышает предельный адсорбированный объем ожиженного пара.

Мы рассмотрели два характерных структурных типа активных углей, соответствующих крайним случаям. Для мало или умеренно проактивированных углей (обгар до 50%) характеристическое уравнение выражается:

$$W = W_0 \exp[-k\varepsilon^2]. \quad (1)$$

Микропоры в подобных углях относительно малы и средние адсорбционные потенциалы в них повышены.

Переход к предельно активированным углям с обгарами в 70% и более сопровождается увеличением размеров микропор в простейшем случае в результате выгорания стенок между порами. Эффект повышения адсорбционных потенциалов перестает быть заметным, и характеристическое уравнение принимает вид:

$$W = W_0' \exp[-m\varepsilon]. \quad (10)$$

Естественно предположить, что промежуточным стадиям активирования углей должно отвечать сосуществование одновременно двух структурных типов (1) и (10) с различными долями в суммарном объеме адсорбционного пространства W_ε. В рассмотренной простейшей схеме это соответствует содержанию в угле как относительно мелких пор, так и более крупных, образовавшихся в результате выгорания стенок между мелкими порами. Для мелких микропор характеристическое уравнение будет выражаться (1) и уравнение изотермы адсорбции (А); для крупных, соответственно, будем иметь уравнения (10) и (В).

Модель такого угля можно легко получить механическим смешением разных количеств углей первого и второго типов. Очевидно, что в таком случае область применимости уравнения (А) будет резко сужена со стороны высоких относительных давлений.

Как раз уголь А6 и принадлежит к подобному промежуточному типу (см. рис. 1). Рассмотрим уравнение изотермы адсорбции паров бензола для такого угля. Пусть α — доля объема суммарного адсорбционного пространства, приходящаяся на структуру первого типа, характеризующегося уравнением (1);

$$W_0 = \alpha W_\varepsilon \tag{17}$$

и уравнением изотермы адсорбции:

$$a_1 = \frac{W\alpha_\varepsilon}{v} \exp[-BT^2 (\lg p_s/p)^2]. \tag{18}$$

Тогда предельный объем адсорбционного пространства, отвечающий структуре второго типа и характеризующийся уравнением (10), выразится:

$$W_0' = (1-\alpha) W_\varepsilon \tag{19}$$

и для величины адсорбции мы будем иметь:

$$a_2 = \frac{(1-\alpha)W_\varepsilon}{v} \exp[-AT \lg p_s / p]. \tag{20}$$

Общая величина адсорбции выразится суммой:

$$a = a_1 + a_2$$

или

$$a = \frac{\alpha W_\varepsilon}{v} \exp[-BT^2 (\lg p_s/p)^2] + \frac{(1-\alpha) W_\varepsilon}{v} \exp[-AT \lg p_s/p] \tag{C}$$

Это уравнение и выражает уравнение изотермы адсорбции для углей, в которых представлены два структурных типа. Уравнение (С) содержит четыре константы: W_ε, α, B и A и с первого взгляда кажется, что оно не представляет сколь-либо существенного интереса.

Однако, как это будет видно из приводимых ниже примеров, для относительных давлений до $p/p_s = 1 \cdot 10^{-4}$ величины адсорбции a_2 относительно малы. Поэтому вторым членом уравнения (С) можно пренебречь и графическим путем, как это было описано выше, найти константы $W_0 = \alpha W_\varepsilon$ и B. Вычисляя, далее, по уравнению (А) величины адсорбции a_1 для всех относительных давлений, найдем $a_2 = a - a_1$, где a — определенные на опыте величины адсорбции. Применив к зависимости $a_2 = f(p/p_s)$ уравнение (В), находим константы $W_0' = (1-\alpha) W_\varepsilon$ и A. Это уже дает возможность иметь константы уравнения (С), соответствующие первому приближению.

Для уточнения значений констант целесообразно вычислить по уравнению (В) величины адсорбции a_2 для области малых и средних относительных давлений и найти величины a_1, как разность опытных величин адсорбции и a_2 ($a_1 = a - a_2$). Строя график изотермы (А) в линейной форме в координатах $\lg a_1 - (\lg p_s/p)^2$, уточняем значения констант $W_0 = \alpha W_\varepsilon$ и B. Вновь вычислив величины адсорбции a_1, для области средних и высоких давлений находим уточненные значения $a_2 = a - a_1$ и по ним графическим путем определяем более точные значения констант уравнения (В) $W_0' = (1-\alpha) W_\varepsilon$ и A. Таким образом, описанный прием по существу представляет метод последовательных приближений.

Таблица 4

Вычисление величин адсорбции паров бензола при 20°С для угля А6 по уравнению (С)

$W_\varepsilon = 1{,}545$ см³/г, $\alpha = 0{,}259$, $B = 0{,}757 \cdot 10^{-6}$, $A = 4{,}02 \cdot 10^{-3}$

p/p_s	Величины адсорбции в мМ/г			
	a_1	a_2	$a = a_1 + a_2$	a опыт
$3{,}36 \cdot 10^{-6}$	0,64	0,02	0,66	0,66
$8{,}42 \cdot 10^{-6}$	0,84	0,03	0,87	0,85
$2{,}12 \cdot 10^{-5}$	1,09	0,05	1,14	1.10
$5{,}32 \cdot 10^{-5}$	1,37	0,08	1,45	1,40
$1{,}33 \cdot 10^{-4}$	1,70	0,13	1,83	1,75
$3{,}36 \cdot 10^{-4}$	2,05	0,21	2,26	2,20
$8{,}42 \cdot 10^{-4}$	2,43	0,35	2,78	2,74
$2{,}12 \cdot 10^{-3}$	2,81	0,55	3,36	3,41
$5{,}32 \cdot 10^{-3}$	3,21	0,89	4,10	4,16
$1{,}33 \cdot 10^{-2}$	3,58	1,41	4,99	5,08
$3{,}36 \cdot 10^{-2}$	3,91	2,27	6,18	6,14
$8{,}42 \cdot 10^{-2}$	4,17	3,61	7,78	7,50
0,212	4,37	5,85	10,22	8,32

Таблица 5

Вычисление величин адсорбции паров бензола при 20°С для угля AR по уравнению (С)

$W_\varepsilon = 606$ см³/г, $\alpha = 0{,}577$, $B = 0{,}948 \cdot 10^{-6}$, $A = 2{,}77 \cdot 10^{-3}$

p/p_s	Величины адсорбции в мМ/г			
	a_1	a_2	$a = a_1 + a_2$	a опыт
$7{,}63 \cdot 10^{-6}$	0,457	0,046	0,50	0,49
$1{,}68 \cdot 10^{-5}$	0,618	0,061	0,68	0,68
$9{,}75 \cdot 10^{-5}$	1,06	0,112	1,17	1,10
$1{,}77 \cdot 10^{-4}$	1,25	0,14	1,39	1,29
$2{,}51 \cdot 10^{-4}$	1,37	0,16	1,53	1,43
$3{,}57 \cdot 10^{-4}$	1,46	0,17	1,63	1,61
$6{,}65 \cdot 10^{-4}$	1,73	0,22	1,95	1,91
$4{,}70 \cdot 10^{-3}$	2,58	0,44	3,02	2,92
$1{,}25 \cdot 10^{-2}$	2,93	0,62	3,55	3,61
$3{,}21 \cdot 10^{-2}$	3,28	0,86	4,14	4,33
$4{,}60 \cdot 10^{-2}$	3,40	0,97	4,37	4,62
0,115	3,67	1,35	5,02	5,15
0,290	3,85	1,87	5,72	5,69
0,687	3,86	2,51	6,37	6,06
0,983	3,94	2,87	6,81	6,82

В табл. 4 и 5 приведены в качестве примеров вычисления изотерм адсорбции паров бензола при 20°С описанным методом для угля А6 из сахара и французского рекуперационного угля AR. В обоих этих углях одновременно представлены структуры двух типов.

Для угля А6 и AR уравнение изотермы адсорбции (А) применимо в интервале относительных давлений $5 \cdot 10^{-6}$—$5 \cdot 10^{-3}$, если пользоваться только одним уравнением (А) для описания опытных данных. Применение уравнения изотермы адсорбции (А) смещает верхнюю границу относительных давлений до 0,1 для угля А6 и до 0,98 для угля AR. В случае угля AR уравнение изотермы адсорбции (С) достаточно удовлетворительно соответствует экспериментальным данным во всем интервале относительных давлений.

Таким образом, в общем случае в активных углях одновременно представлена структура двух типов. Умеренно проактивированные и предельно активированные угли характеризуются наличием структуры только одного из двух крайних типов.

Авторы приносят благодарность В. П. Зубову и Б. А. Васьковскому за поддержку работы.

Выводы

1. Исследованы изотермы адсорбции паров бензола при 20°С для различных активных углей прогрессирующей активации из сахара, фенлоальдегидной смолы и древесной смолы и некоторых препаратов углерода (непористые сажи, уголь из окиси углерода). Эти образцы образуют обширный ряд адсорбентов, начиная от весьма тонкопористых активных углей с размерами пор, сравнимыми с размерами адсорбируемых молекул, вплоть до непористых высокодиспергированных препаратов углерода.

2. Показано, что структура активных углей может быть описана уравнением характеристической кривой потенциальной теории адсорбции.

3. Детальный анализ характеристических кривых позволил установить наличие двух предельных структурных типов активных углей. Первому типу отвечают умеренно проактивированные угли до обгаров, обычно не превышающих 50%. Эти угли обладают относительно мелкими микропорами, в которых адсорбционные потенциалы повышены. Второй тип структуры соответствует предельно проактивированным углям до обгаров, обычно превышающих 75—80%. Микропоры этих углей более крупные и эффект повышения адсорбционных потенциалов в них становится практически незаметным. Поэтому второй структурный тип свойствен не только весьма крупнопористым активным углям, но и непористым высокодиспергированным препаратам углерода.

4. Рассмотрены уравнения характеристической кривой и изотермы адсорбции, соответствующие каждому типу структур. Эти уравнения описывают экспериментальные данные в широких интервалах заполнений или равновесных осносительных давлений.

5. В активных углях с обгарами, заключающимися в пределах 50—75%, одновременно представлены структуры двух типов. Рассмотрено уравнение изотермы адсорбции для таких углей и показано, что оно описывает опытные данные в широком интервале относительных давлений.

Академия Наук СССР
Отделение химических наук
Москва

Поступила
12. II. 1949

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина и Л. В. Радушкевич, Журн. физ. хим., **21**, 1351, 1947.
2. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина. Журн. физ. хим. **23**, 469, 1949.
3. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина. Журн. физ. хим. **23**, 993, 1949.
4. М. М. Дубинин. Юбилейный сборник АН СССР, ч. I, 562, 1947.
5. R. B. Anderson a. P. H. Emmett, Appl. Phys., **19**, 367, 1948.
6. R. A. Beebe, J. Biscoe, W. R. Smith a. C. B. Wendell, J. Am. Chem. Soc., **69**, 95, 1947.
7. U. Hofmann, Z. angew. Chem., **44**, 841, 1931.

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПОВЕРХНОСТИ МЕТОДОМ АДСОРБЦИИ ПАРОВ

В. А. Комаров, В. М. Дроздова, Е. А. Черникова

Введение

Определение величины поверхности пористых твердых тел представляет существенный интерес при изучении многих процессов. Поэтому уже давно предлагались различные методы количественной характеристики размера поверхности.

Так, было предложено определять величину поверхности из измерений размера частиц под микроскопом, по адсорбции красителей и других веществ из растворов, из определения теплот смачивания, теплопроводности, относительной скорости растворения и т. д.

Однако большинство из них имеет по преимуществу или исторический интерес, или весьма ограниченное применение, или пригодно лишь для целей относительной характеристики.

Шагом вперед в развитии методов количественной характеристики величины поверхности явились методы, основанные на использовании низкотемпературных изотерм адсорбции паров. Эти методы, в современном виде вошедшие в науку с 1935—1938 гг., успешно развиваются в работах Дубинина, Киселева, Брунауера, Эмметта, Гаркинса и других исследователей.

Имеются две группы способов использования результатов адсорбционных измерений. Одна из них основывается на полимолекулярной теории адсорбции [1], другая на представлениях о капиллярной конденсации [2,3]. Особняком стоит полуэмпирический метод Гаркинса и Юри [4], основанный на некоторых допущениях о свойствах вещества в адсорбированном слое.

Нами проводилась работа по определению величины поверхности адсорбентов по изотермам низкотемпературной адсорбции азота при —185° и бутана при 0°.

Из полученных изотерм адсорбции поверхность вычислялась тремя методами: 1) по эмпирическому методу выделения точки B_0 — точки начала прямолинейной части изотермы; 2) по уравнению Брунауэра, Эмметта и Теллера (БЭТ) в его линейной форме [1]:

$$\frac{p/p_s}{v_m(1-p/p_s)} = \frac{1}{cv_m} + \frac{c-1}{cv_m} \cdot p/p_s. \qquad (1)$$

Откладывая в прямоугольных координатах $\frac{p/p_s}{v_m(1-p/p_s)}$, в зависимости от p/p_s определяли величины константы C и v_m — объема, отвечающего покрытию адсорбента мономолекулярным слоем пара. Поверхность вычислялась по уравнению:

$$S_{12} = \frac{s_0 \cdot N \cdot v_m}{10^4 \cdot v_м}, \qquad (3)$$

где v_m — количество пара, необходимое для мономолекулярного покрытия, находимое по точке B_0 или из уравнения (БЭТ), $v_м$ — граммолекулярный объем азота или бутана, N — число Авогадро и s_0 — площадь поверхности, приходящаяся на одну молекулу азота или бутана, при адсорбции. s_0 для азота была принята равной 16,2 Å², для бутана 38 Å².

3) По уравнению Гаркинса и Юри (ГЮ), $S = K \cdot \sqrt{A}$, причем константа A находилась из их уравнения изотермы

$$\log p = B - Av^{-2}. \tag{4}$$

Откладывая в прямоугольных координатах $\log p$ в зависимости от v^{-2}, находим константу A, а для константы K были приняты значения, найденные Гаркинсом и Юри из измерений поверхности независимым методом по теплоте смачивания непористого порошка TiO_2, предварительно насыщенного парами смачивающей жидкости, т. е. $K=4{,}06$ для азота и $K = 13{,}6$ — для бутана.

Для азота принимались $p_s = 2250$ мм Hg, для бутана $p_s = 795$ мм Hg.

Экспериментальная часть

Измерения адсорбции азота при — 185° и бутана при 0° производились в обычного типа адсорбционной аппаратуре, работающей при

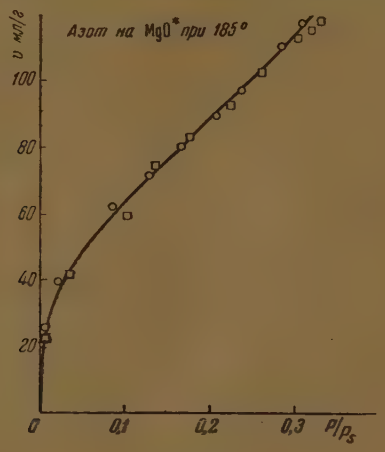


Рис. 1

постоянном объеме. Адсорбент тщательно эвакуировался при 100° до давления 10^{-5} Hg.

Азот перед впуском в аппаратуру очищался от примесей пропусканием через систему очистки и осушки, состоящую из трубки с накаленными медными стружками и системы поглотителей и осушителей. Бутан, полученный гидрированием бутилена, очищался от примеси непредельных углеводородов крепкой H_2SO_4 и освобождался от влаги ($CaCl_2$, H_2SO_4, P_2O_5).

Исследовались следующие адсорбенты:

1) Окислы Zn, Mg, Cd и Cr, полученные осаждением раствора аммиака из растворов химически чистых азотнокислых солей и последующей дегидратацией гидратов окиси при 500°.

2) Cr_2O_3 II, полученный разложением в тонком слое химически чистого бихромата аммония.

3) Силикагели I—III, полученные осаждением 14,35%-ной H_2SO_4 16%-ного раствора силиката натрия.

4) Силикагель IV — природный трепел.

5) Металлический магний и цинк были очищены от примесей перегонкой в вакууме и содержали не более 0,002% примесей. Магний применялся в виде кристаллов диаметром 0,5—1,5 мм, цинк — в виде тонкой мелкой стружки.

Часть препаратов была подвергнута многочасовому действию паров этанола при температуре 320—440°, после чего вновь было произведено определение поверхности. Препараты, обработанные указанным образом, отмечены звездочкой.

Для 16 адсорбентов были получены изотермы азота и для 7 — изотермы бутана. Воспроизводимость изотерм была хорошей (рис. 1).

Таблица 1

Поверхность по азоту, вычисленная различными методами

№ по пор.	Адсорбент	S м²/г по B_0	S м²/г по (БЭТ)	ΔS (БЭТ)—(ГЮ) в % к $S_{(БЭТ)}$	S м²/г по (ГЮ)	ΔS (БЭТ)—(ГЮ) в % к $S_{(БЭТ)}$
1	MgO	161	154	+3,4	136	—12
2	MgO *	82	100	—18	96	— 4
3	ZnO	25,5	57	—55	24	—58
4	ZnO *	46,5	53	—12	23,4	—56
5	CdO на каолине . . .	18	15	+20	11	—26
6	CdO на каолине * . . .	23	25	— 8	16,6	—33
7	Mg	4,0	4,2	— 5	3,8	—10
8	Mg *	23	42	—45	28	—40
9	Zn	(9)	(16)	(—43)	7,5	(—54)
10	Zn *	(11)	(28)	(—60)	23,4	(—16)
11	SiO_2 I	730	590	+23	630	+ 7
12	SiO_2 II . . .	430	385	+12	320	—17
13	SiO_2 III . . .	210	175	+20	158	—10
14	SiO_2 IV . . .	28	29	—3,5	25	—11
15	Cr_2O_3 I . . .	20	28	—2,8	17,5	—37
16	Cr_2O_3 II . . .	(110)	176	(—37)	105	—40

Примечание. Звездочкой отмечены препараты, подвергавшиеся действию паров этанола при высоких температурах. В скобках — данные, сомнительность которых обусловливается характером изотермы.

Изотермы азота получались до $p/p_s = 0{,}35—0{,}4$, изотермы бутана в большинстве случаев до $p/p_s = 0{,}8—0{,}9$.

Результаты вычисления поверхности по методам точки B_0, уравнению (БЭТ) и Гаркинсу и Юри приведены в табл. 1 (по азоту) и в табл. 2 (по бутану).

Из рассмотрения полученных величин следует, что в некоторых случаях метод подсчета оказывает существенное влияние на результаты вычисления поверхности, причем отклонения в ряде случаев достигают 60%. Так, при вычислении поверхности из изотерм адсорбции азота, в 6 случаях из 16, результаты расчета величины поверхности по точке B_0 и по уравнению (БЭТ) отличались более чем на 25% от величины $S_{(БЭТ)}$; в среднем же значения S_{B_0} на 14% меньше значений $S_{(БЭТ)}$.

Таблица 2

Поверхность по бутану, вычисленная различными методами

№ по ор	Адсорбент	S м²/г по B_0	S м²/г по (БЭТ)	$\Delta S_{(БЭТ)-B_0}$ в % к $S_{(БЭТ)}$	S м²/г по (ГЮ)	$\Delta S_{(БЭТ)-(ГЮ)}$ в % к $S_{(БЭТ)}$
1	Cr_2O_3	9,6	11,2	—14	12,4	+11
2	ZnO	12,4	13,6	— 9	8,2	—25
3	MgO	143	120	+16	83,5	—30
4	SiO_2 I	—	96	—	100	+ 4
5	SiO_2 II . . .	75	140	—46	87	—38
6	SiO_2 III . . .	87	85	+ 2	79	— 7
7	SiO_1 IV . . .	11,7	13,5	—13	(5,0)	(—63)

Сопоставление величин поверхности $S_{(БЭТ)}$ и $S_{(ГЮ)}$ показывают наличие 8 случаев расхождения значений больше чем на 25%; в среднем $S_{(ГЮ)}$ меньше $S_{(БЭТ)}$ на 25%.

Значения S_{B_0} больше в среднем $S_{(ГЮ)}$ на 11%. Сходные результаты получились при вычислении поверхности по изотермам адсорбции бутана.

Здесь также наблюдались отклонения больше чем на 25% (1—3 случая из 7).

Кроме того, обнаружен случай (силикагель *I*, рис. 2), когда вычисление B_0 оказалось невозможным по причине вогнутой к оси p/p_s формы изотермы. В последнем случае при вычислении $S_{(БЭТ)}$ оказалось, что тангенс угла, образованного прямолинейным участком, равен 0 и $C=1$. Следовательно, теплота адсорбции 1-го слоя E_1 равна в рассматриваемом случае теплоте конденсации E_L.

Величины теплот адсорбции первого слоя, вычисленные по уравнению

$$C \cong e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}}, \qquad (5)$$

сопоставлены в табл. 3.

Во всех случаях, кроме одного, E_1 превышает E_L для бутана на

Таблица 3

Теплоты адсорбции

Адсорбент	Бутан E_1	Бутан E_1-E_L	Азот, исходн. адсорбент E_1	Азот, исходн. адсорбент E_1-E_L	Азот, после обработки E_1	Азот, после обработки E_1-E_L
CrO_3 I	7,23	1,63	1,79	0,46		
Cr_2O_3 II			1,68	0,35		
ZnO	7,45	1,85	1,61	0,28	1 64	0,31
MgO	6,8	1,2	1,92	0,59	1,72	0,39
CdO на каолине . .			1,85	0,52	1 73	0,40
Mg			1,48	0,15	1,50	0,17
SiO_2 I	5,60	0	2,50	1,20		
SiO_2 II	6,77	1,17	2,03	0,70		
SiO_2 III	1,72	1,12	2,11	0,78		
SiO_2 IV	6,96	1,36	1,85	0,52		

1—2 ккал/моль, для азота на 0,15—0,4 ккал/моль. Приведены также величины разности $E_1 - E_L$, характеризующие индивидуальные свойства адсорбента. Следует отметить, что значение $E_1 - E_L$ для адсорбции бутана имеют для силикагелей большие величины, чем для окислов металлов; обратное соотношение имеет место для адсорбции азота. Для металлов в случае адсорбции азота $E_1 - E_L$ меньше, чем для соответствующих окислов.

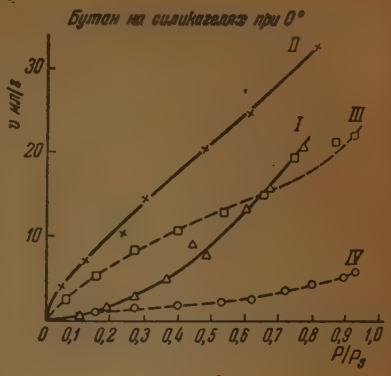


Рис. 2

Представляет интерес сопоставление результатов изучения изотерм и кривых, полученных при применении уравнений (БЭТ) и (ГЮ). Прежде всего следует отметить, что форма реальных изотерм может весьма сильно отклоняться от типичной изотермы полимолекулярной адсорбции, что сильно сказывается на возможности более или менее точного выделения точки B_0 на изотерме. Пример такого затруднительного случая приведен на рис. 3.

Для различных адсорбентов положение точки B_0 отвечает нескольким различным значениям p/p_s; то же можно сказать о положении точки C — точки перехода горизонтальной части изотерм к криволинейному участку в области капиллярной конденсации.

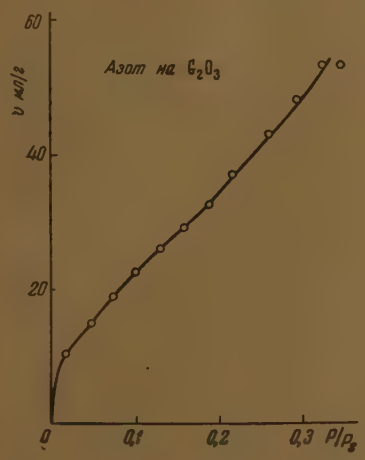


Рис. 3

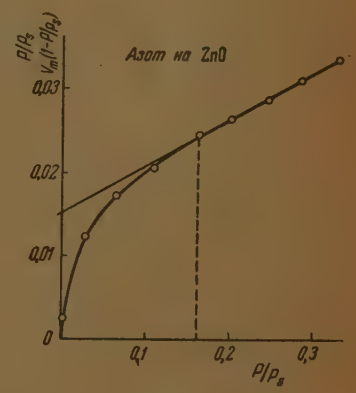


Рис. 4

Представляет интерес также интервал p/p_s, при которых выполняется уравнение (БЭТ) (рис. 4).

Соответствующие данные для исследованных нами адсорбентов приводятся в табл. 4.

В последнем столбце табл. 4 даются значения p/p_s для характерной точки начала выполнения уравнения (ГЮ).

Как показывают наши данные, это уравнение выполняется часто и при меньших значениях p/p_s, но коэффициенты в уравнении изо-

Таблица 4

Характеристика адсорбционных кривых

Адсорбент : пар	p/p_s соответствующее			
	точке B_0	точке C	выполнению уравнения (БЭТ)	пересечению кривых (ГЮ)
Силикагель I N_2	0,22	—	от 0,05	0,06
» II »	0,21		» 0,09	0,17
» III »	0,25		» 0,05	0,20
» IV »	0,20		» 0,1	0,24
Силикагель I C_4H_{10}	—	0,57	0,25—0,6	0,44
» II »	0,12	0,7	0,08—0,55	0,50
» III »	0,24	0,65	0,05—0,4	0,35
» IV »	0,15	0,62	0,04—0,44	0,39
Mg N_2	0,17		0,01—0,3	0,190
MgO * »	0,14		от 0,01	0,154
ZnO »	0,12		от 0,14	0,24
ZnO * »	0,25		0,04—0,2	0,162
CdO на каолине N_2	0,28		0,07—0,34	0,28
CdO на каолине * »	0,23		от 0,08	0,194
Cr_2O_3 I N_2	0,12		от 0,17	0,056
Cr_2O_3 II »	0,12		от 0,11	0,164
Mg » »	0,16		0,1—0,31	0,23
Mg * » »	0,07		от 0,06	0,154
Zn » »	0,19		от 0,11	0,154
Zn * » »	0.12		от 0,2	0,160
MgO C_4H_{10}	0,3	0,65	0,1—04	0,38
ZnO » »	0,09		от 0,02	0,08
Cr_2O_3I » »	0,08	0,7	0,03—0,4	0,33

термы адсорбции будут иные. Таким образом, откладывая $\log p$ в прямоугольных координатах в зависимости от v^{-2}, мы получаем во многих случаях точки, хорошо ложащиеся на две пересекающиеся прямые (рис. 5). p/p_s, отвечающая точке пересечения этих прямых, и дается в последнем столбце табл. 4.

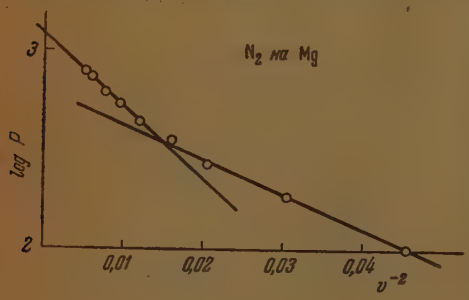


Рис. 5

Полученные нами данные показывают, что во всех случаях поверхность, вычисленная из изотермы бутана, имеет значительно меньшую величину, чем поверхность, вычисленная из изотермы азота. Интересно отметить, что скорости адсорбции азота и бутана резко различны. Адсорбция азота происходит почти моментально, тогда как адсорбция бутана является медленным процессом, скорость которого зависит от структуры адсорбента и понижается с возрастанием давления. Время, необходимое для получения изотермы бутана, колебалось в наших опытах от 6,5 до 100 час. в зависимости от исследуемого адсорбента. Мало вероятно, что бутан при 0° адсорбируется активированно. Более естественное объяснение медленности адсорбции бутана следующее. Молекулы бутана, как более крупные и имеющие удлиненную форму, в первый момент адсорбируются поверхностью довольно беспорядочно, перекрывая, повидимому, узкие поры. С течением времени происходит процесс уплотнения молекул в адсорбированном слое, сопровождающийся их переориентацией и заполнением малых пор.

Процесс этот происходит медленно и обусловливает значительно меньшую скорость адсорбции бутана по сравнению с азотом.

Вся величина адсорбции бутана может быть, следовательно, разбита на быструю и медленную адсорбцию (рис. 6).

Изложенные выше соображения натолкнули нас на мысль характеризовать пористость образцов путем сопоставления величин поверхности, вычисленных из изотерм адсорбции азота, и быстрой и суммарной адсорбции бутана. Вся поверхность адсорбента, вычисляемая из изотермы адсорбции азота, распадается, таким образом, на три части:

1. $S_{N_2} - S_{C_4H_{10}}$ — поверхность пор, доступных только для адсорбции молекул азота.

2. $S_{C_4H_{10}} - S_{C_4H_{10}\,быстр.}$ поверхность пор, доступных также и для медленной адсорбции молекул бутана.

3. $S_{C_4H_{10}\,быстр.}$ — поверхность пор, доступных для быстрой адсорбции молекул бутана.

Соответствующая характеристика пористости исследованных нами адсорбентов приводится в табл. 5.

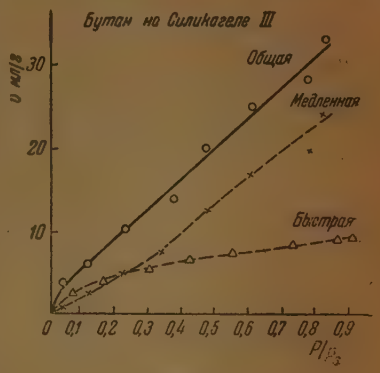


Рис. 6

В табл. 5 приводятся значения отношения $\frac{S_{C_4H_{10}}}{S_{N_2}}$, названного нами показателем пористости. Чем ближе показатель пористости к единице, тем более грубопористым является адсорбент. Величина показателя

Таблица 5

Пористость адсорбентов

Характеристика адсорбента	Адсорбент						
	Силикагели				MgO	ZnO	Cr_2O_3 I
	I	II	III	IV			
Насыпной вес в г	0,82	0,47	0,57	0,34	0,32	0,45	0,78
Время получения изотермы адсорбции бутана в час	100	71	46	9	16	6,5	8,5
S м²/г по N_2	590	385	176	29	154	57	28
S м²/г по C_4H_{10}	100	140	85	13,5	120	12	11
S м²/г по C_4H_{10} ($\tau = 1,5$ м)	4	45	32	11	72	6	10
Показатель пористости $\frac{S_{C_4H_{10}}}{S_{N_2}}$	0,17	0,36	0,48	0,46	0,73	0,21	0,39
$S_{N_2} - S_{C_4H_{10}}$	490	245	91	15,5	34	45	17
$S_{C_4H_{10}} - S_{C_4H_{10}\,быстр.}$	96	95	53	2,5	48	6	1
$S_{C_4H_{10}\,быстр.}$	4	45	32	11	72	6	10

пористости может колебаться, естественно, между нулем и единицей. Из исследованных нами адсорбентов наиболее грубопористым оказалась окись магния, наиболее мелкопористым — силикагель 1.

Скорость адсорбции зависит от величины мелких пор адсорбента, как это видно из рис. 7, на котором по оси ординат отложена поверхность мелких пор для ряда адсорбентов, по оси абсцисс — соответствующее время получения изотермы. Зависимость эта, как и следовало ожидать, не выражается прямой линией.

Как известно, А. В. Киселев и сотр. [5] предложили метод характеристики пористости, исходя из изотерм — сорбции и десорбции метилового спирта в комбинации с определением кажущейся и истинной плотности адсорбента.

Этот метод позволяет разделить общий объем пор v_ε, получаемый из определений кажущейся и истинной плотности

$$v_\varepsilon = \frac{1}{\delta} - \frac{1}{d}, \tag{6}$$

где δ — кажущаяся и d — истинная плотность, на три части: объем микропор v_μ, отвечающий адсорбированному количеству для — p/p_s начала петли гистерезиса (рис. 8)*, объем переходных или конденсирующих пор v_k, равный разности адсорбированного объема для $p/p_s - 1$,

$$v_k = v_s - v_\mu, \tag{7}$$

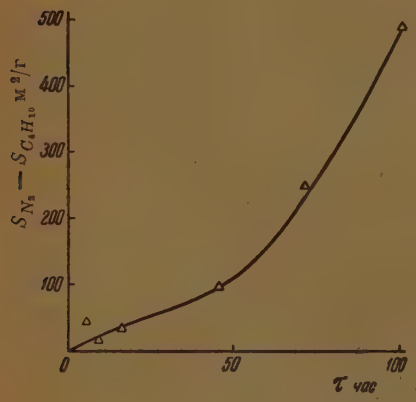


Рис. 7

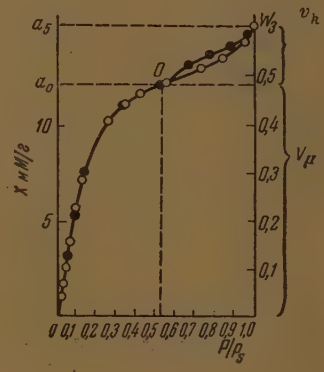


Рис. 8

и объем макропор

$$v_м = v_\varepsilon - (v_\mu + v_k). \tag{8}$$

Предлагаемый нами метод не заменяет, а дополняет метод Дубинина — Киселева, так как дает непосредственно величину поверхности пор, доступных тем или иным молекулам, тогда как метод Дубинина — Киселева дает объемы пор и переход от объемов к поверхности пор связан с введением представлений о геометрической форме пор, например представления о капиллярах круглого сечения со средним радиусом $\bar{r}$.

Нетрудно видеть, что действительная структура пор может сильно отличаться от таких представлений, поэтому задача определения поверхности пор, доступных тем или иным молекулам, лучше разрешается предложенным нами методом; переход к объему пор в этом случае, связан с введением упрощающих геометрических представлений о форме пор.

Нами исследовалось длительное действие паров спирта при высоких температурах на некоторые адсорбенты. Сводка полученных данных приводится в табл. 6.

---

* Рисунок взят из статьи М. М. Дубинина [6].

Таблица 6

Влияние нагревания в парах этанола

Адсорбент	S м²/г по N_2	
	первоначальная	после обработки
MgO	154	100
ZnO	57	53
CdO на каолине	15	25
Mg	4,2	42,6
Zn	16	28

Величина поверхности адсорбента в результате такой обработки во многих случаях меняется. Направление этих изменений и их величина зависят от химической природы адсорбентов. Удельная поверхность металлических цинка и магния при этом сильно возрастает, что объясняется происходящим при такой обработке окислением этих металлов. Поверхность окисла цинка и магния при этом, напротив, уменьшается, что, повидимому, связано с частичным восстановлением окиси цинка и частичной гидратацией окиси магния. Количественные данные, касающиеся изменений химического состава адсорбентов при обработке их парами этанола при высоких температурах, приводятся нами в другой статье [8].

В заключение приводим табл. 7, показывающую, какое существенное значение имеет знание величины поверхности при оценке каталитической активности металлов и их окислов.

Таблица 7

Разложение этанола

Окисел или металл	t °C	Разложение этанола в г/г катализатора в час	S м²/г	Разложение этанола в г/100 м² поверхности катализатора в час
MgO	400	0,21	127	0,165
Mg	440	0,73	23	3,18
CdO на каолине	360	0,23	20	1,15
ZnO	400	0,40	55	0,72
Zn	400	0,37	22	1,70
Cr_2O_3I	400	0,36	28	1,29
Cr_2O_3II	400	2,5	176	1,42

Примечание. За поверхность, доступную молекулам азота, принято среднее арифметическое поверхностей, полученных по адсорбции азота и бутана.

В табл. 7 приводятся данные по активности ряда исследованных нами адсорбентов как катализаторов в реакции разложения этанола. Оценка сравнительной активности препаратов, выраженная в граммах разложенного этанола на грамм адсорбента в час и на 100 м² адсорбента в час, приводит к совершенно различным заключениям об активности тех или иных препаратов. Особенно показательно в этом отношении сравнение данных для Cr_2O_3I и Cr_2O_3II, имеющих удельную поверхность по адсорбции азота соответственно 28 и 176 м²/г. При выражении активности на 1 г окисла Cr_2O_3II оказывается в 7 раз активнее Cr_2O_3I; при выражении активности на 100 м² поверхности окисла активность

препаратов Cr_2O_3I и Cr_2O_3II оказывается практически одинаковой. В других случаях препараты близкой активности при выражении ее на 1 г становятся резко различными при расчете активности на 100 м² поверхности; так, например, препараты ZnO, Zn и Cr_2O_3I обнаруживают примерно одинаковую активность при расчете количества разложенного спирта на 1 г катализатора в час и существенно отличаются по активности при ее расчете на поверхность. Проведенная нами работа дает дополнительные экспериментальные данные по определению поверхности адсорбентов методом адсорбции паров и позволяет высказать некоторые соображения. Теория полимолекулярной адсорбции является, повидимому, идеализацией реально существующих более сложных процессов. Реально получаемые изотермы адсорбции в той или иной степени отклоняются от формы типичной S-образной изотермы полимолекулярной адсорбции.

Поэтому использование изотермы адсорбции для определения поверхности некоторых адсорбентов может иногда оказаться невозможным.

Результаты вычисления S по одной и той же изотерме методами выделения точки B_0 и (ГЮ) по нашим данным, могут в некоторых случаях отклоняться от вычислений по уравнению (БЭТ) на 60%. Киселевым и Микос [7] совсем недавно произведены подсчеты S на основании опубликованных различными авторами изотерм адсорбции некоторых паров на ряде адсорбентов. Эти подсчеты, произведенные для 17 адсорбентов четырьмя способами — выделением точки B_0, по уравнениям (БЭТ) и (ГЮ) и по способу Кистлера, Фишера и Фримена, модифицированному Киселевым, дали наибольшие отклонения в 25% к величине $S_{(БЭТ)}$, т. е. обнаружили лучшее совпадение, чем это вытекает из наших данных. Следует, однако, иметь в виду, что подсчеты по точке B_0 приведены указанными авторами лишь для половины случаев, повидимому, вследствие неподходящей формы изотермы. В ряде случаев не применялся также способ расчета по уравнению (ГЮ) вследствие неизвестности значений константы K для соответствующих паров.

Считаем приятным долгом выразить благодарность члену-корр. АН СССР проф. И. И. Жукову и проф. С. А. Щукареву за ценные советы и интерес к данной работе.

Выводы

1. При вычислении S по способу Гаркинса и Юри нами констатировано, что в большинстве случаев точки укладываются на две пересекающиеся прямые и, следовательно, уравнение (ГЮ) справедливо в широком интервале относительных давлений, но коэффициенты его меняются, начиная с некоторых значений p / p_S.

2. Существенный интерес, нам кажется, представляет исследование адсорбции молекул различной величины и формы. Проведенные нами определения адсорбции бутана на семи адсорбентах дали возможность разбить общую поверхность пор на три части и ввести величину показателя пористости $= \frac{S_{C_4H_{10}}}{S_{N_2}}$, характеризующего соотношение мелких и крупных пор в том или ином адсорбенте.

3. В качестве примеров применения определения поверхности к конкретным вопросам, представляющим интерес для исследователей, приводятся полученные нами данные по изменению поверхности нескольких металлов и их окислов в результате обработки при высоких температурах в парах этанола и соответствующие данные по активности препаратов при расчете ее на величину поверхности.

Ленинградский гос. университет
им. А. А. Жданова
Химический институт

Поступила
12.I.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. Brunauer, Emmett a. Teller, J. Am. Chem. Soc., **60**, 309, 1938.
2. Дубинин, Физико-химич. основы сорбционн. техники, стр. 113, 2 изд., 1935.
3. Киселев, Сборник работ по физической химии, изд. АН СССР, 1947; Kistler, Fischer a. Freeman, J. Am. Chem. Soc., **65**, 1909, 1943.
4. Harkins a. Jura, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1366, 1944.
5. Киселев, Дреринг и Рунов, ДАН СССР, **46**, 310, 1945.
6. Дубинин, Структура и сорбционные свойства активных углей. Юбилейный сборник АН, 1947.
7. Киселев и Микос, Журн. физ. хим., **22**, 1043, 1948.

ЭЛЕКТРОНОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ РАБОТАЮЩИХ КОНТАКТОВ

II. ИЗМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МАССИВНОГО ПАЛЛАДИЯ ПРИ КОНТАКТНОМ ОКИСЛЕНИИ ВОДОРОДА

С. З. Рогинский, И. И. Третьяков, А. Б. Шехтер

Методом подтененных реплик изучались изменения электрономикроскопической структуры поверхности палладия под действием протекающей на ней реакции окисления водорода. В качестве исходного материала был использован как свежий, так и полированный металлический палладий.

1. В истории катализа контактному окислению на благородных металлах принадлежит почетное место. Начиная с открытия этой группы реакций в первой четверти прошлого столетия и до наших дней, значительная часть теоретических исследований, посвященных механизму катализа и природе активной поверхности, проводилась на этих металлах. Также и первые успехи промышленного катализа в области основной химической промышленности были связаны с контактным окислением сернистого газа на металлической платине, впервые осуществленным в России на б. Тентелевском заводе (ныне «Красный химик») в Ленинграде в 1884 г. На этой же системе было показано значение для производства устранения отравляющего действия аэрозольных примесей и открыт ряд других явлений.

Среди корифеев катализа прошлого и текущего столетия трудно назвать хотя бы одного, не работавшего с платиновыми или палладиевыми контактами, причем очень многие из них изучали на этих контактах окислительные реакции.

При определенной предварительной обработке эти металлы в массивном состоянии — в виде пластинок, проволоки и т. п. — прекрасно катализируют ряд окислительных реакций, причем после достаточно долгой работы поверхность массивного образца может изменяться настолько сильно, что эти изменения делаются видимыми невооруженным глазом.

Это обстоятельство в сочетании с местом, которое контактное окисление на благородных металлах занимает в катализе, а также сравнительно хорошая изученность окислительных реакций, побудило включить благородные металлы в число первых объектов электрономикроскопического исследования изменений, происходящих с поверхностью катализатора при его работе.

2. В предыдущей работе [1] было разобрано значение этих эффектов для теории катализа, описаны методика обработки контактов реакцией и методика получения подтененных металлом коллодиевых реплик, применявшаяся для обнаружения субмикроскопических изменений, возникающих при работе контактов. В этой работе была показана применимость принятой электрономикроскопической методики к данной системе.

Второе сообщение посвящено результатам детального исследования изменений, происходящих с поверхностью массивного палладия при его работе в качестве катализатора окисления водорода.

3. Еще со времен Фарадея [2] известна чувствительность контактов этого типа к отравляющему действию различных газов (CO, HCN), а также труднолетучих органических веществ. В работах Шпитальского и Кагана

[3], Лэнгмюра [4], Писаржевского и Шульц [5], Еловича и Розинга [6], Рогинского и Розинга [7], Чепмана с сотрудниками [8] и ряда других авторов [9] накоплен обширный и частью противоречивый материал по влиянию на активность палладия и платины компонентов реакции. По данным Рейшауэра и Шаафа [10] водяные пары не должны оказывать устойчивого действия на платину, поскольку они полностью снимаются откачкой при комнатной температуре. Можно думать, что таким же будет поведение палладия. Действие обработки газами и реакцией на активность в некоторых случаях аналогично, поэтому все эти наблюдения приходится учитывать при исследовании изменений металла при окислении.

4. С методической точки зрения существенно исключить возможность влияния на активность металла коллодия, могущего остаться при снятии реплик. К счастью, как показывают контрольные опыты, эта процедура не приводит к значительным изменениям активности, в то время как ряд других веществ надолго выводит катализатор из строя и создает затруднения в его регенерации.

Поскольку активность металла может изменяться как при работе контакта, так и при обработке исходными газами (H_2 и O_2), представлялось необходимым выяснить, не происходят ли изменения поверхности металла при раздельном воздействии исходных веществ и продукта реакции.

Оказалось, что обработка металла как кислородом, так и водяным паром не вызывает заметных изменений поверхности. Как известно, обработка палладия кислородом вызывает переход этого металла из пассивного состояния в активное. Таким образом, тот факт, что при обработке кислородом структура поверхности палладия не меняется, указывает, что активация палладия сама по себе не связана со значительными изменениями электронномикроскопической структуры поверхности. Это обстоятельство, как нам кажется, представляет определенный интерес.

Иначе обстоит дело при обработке палладия водородом. При нагревании пластинки палладия в течение 12 час. при 175° С в струе водорода, очищенного от кислорода, каталитическая активность палладия снижается, а поверхность его претерпевает значительные изменения структуры, заметные даже простым глазом по изменению металлического блеска.

Сравнение рис. 1 (исходный полированный палладий при увеличении 310) с 2, 3 и 4 показывает, что парадоксальным образом изменения структуры обработанного водородом палладия, резко бросающиеся в глаза на снимках, сделанных при увеличении в 45 раз (рис. 2), и менее резко заметные при увеличении в 310 раз (рис. 3), с трудом удается обнаружить при большом увеличении (15 000) (рис. 4)* в виде далеко отстоящих друг от друга границ, разделяющих большие области с неизменившейся структурой поверхности. Повидимому, обработка водородом создает грубые макроскопические нарушения поверхности, не вызывая даже после длительной экспозиции более тонких субмикроскопических изменений.

Перейдем к рассмотрению изменений поверхности палладия, вызываемых не отдельными компонентами смеси, а контактной реакцией окисления водорода.

5. Микрорельеф поверхности свежей неполированной пластинки палладия, как показывает рис. 5, не велик **. На ней видны только грубые следы механической обработки в виде довольно крупных царапин, вмятин, выступов и т. п.

Уже через несколько часов работы этой пластинки в качестве катализатора ее поверхность покрывается мелкой «рябью», т. е. большим количеством впадин, которые настолько малы, что даже при увеличении в 20 000 раз не удается точно определить их форму и размеры (рис. 6).

---

* Приведенный на рисунках масштаб соответствует длине в 1 μ.

** Более подробно поверхность свежего неполированного палладия описана в сообщении I [1].

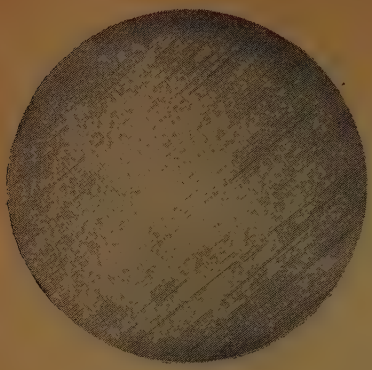


Рис. 1

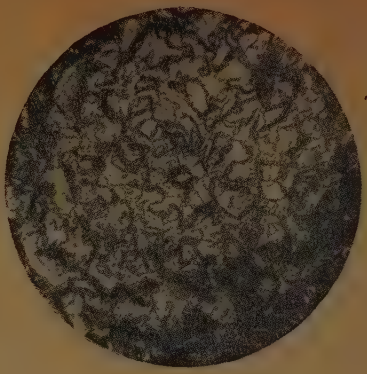


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 4

Рис. 5

Рис. 6

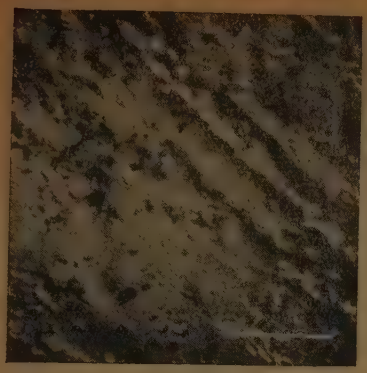


Рис. 7

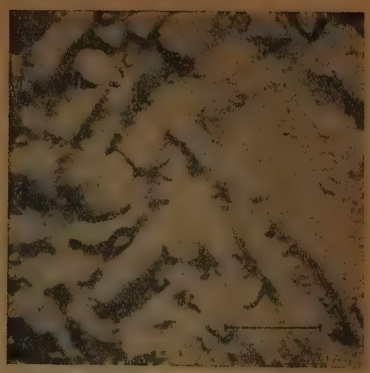


Рис. 8

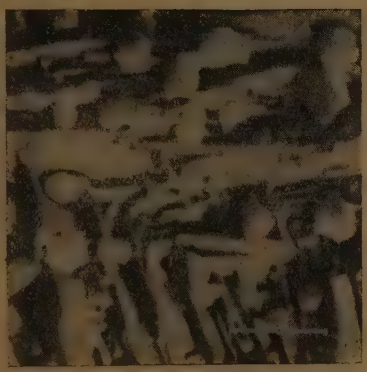


Рис. 9

Рис. 10

Рис. 11

Рис. 12

Все же видно, что размеры отдельных нарушений поверхности варьируют примерно от 50 до 1000 Å, т. е., что эти образования — полидисперсны. На рис. 7—9 видны следующие стадии разработки поверхности той же пластинки. Мелкая «рябь» уступает место более крупным круглым впадинам —«кратерам», которые по мере увеличения длительности работы пластинки в качестве катализатора постепенно сливаются в более крупные образования.

На этих снимках еще яснее видна полидисперсность нарушений поверхности. Размеры их (см., например, рис. 7) варьируют ~ от 400 до 10 000 Å; так же непостоянны и расстояния между ними, варьирующие от ~200 до 5000 Å. Замена большого числа мелких впадин (рис. 6) более крупными образованиями, расположенными довольно далеко друг от друга, говорит о том, что первичные нарушения поверхности — весьма лабильные образования.

Учитывая, что испарение палладия в наших условиях невозможно, наблюдаемые на снимках (рис. 6—9) изменения структуры требуют для своего осуществления интенсивного перемещения отдельных металлических атомов по поверхности во время реакции. Однако на этом процесс не заканчивается. Постепенно, по мере возрастания длительности работы контакта, на поверхности его начинает проявляться кристаллическая структура, делающаяся со временем все более и более ясно выраженной (рис. 8, 9). Появляются хребты, расположенные под кратными углами (60, 120 и 90°), целые глыбы с кристаллическими краями (ограненные теми же углами); кое-где разбросаны крупные, неправильной формы кратеры; в отдельных местах попадается более мелкая рябь.

В очень долго (свыше 1000 час.) работавшей пластинке (рис. 10—14) уже совсем не видно следов первоначальных круглых впадин. Зато на этих снимках полностью проявилась кристаллическая структура. На рис. 10, 12 видны правильные кристаллические формы, напоминающие типичные фигуры травления. Таким образом, протекание на поверхности контакта реакции в конечном счете приводит к результату, напоминающему результат процесса травления поверхности.

6. Случайный характер структурных нарушений поверхности свежего, неработавшего палладия (рис. 5) затрудняет выявление типичной картины, получающейся при разработке поверхности при реакции и, в особенности, самых первых стадий этого процесса. Поэтому была проведена серия опытов с полированным палладием, имеющим гораздо более однородную структуру поверхности, чем свежий палладий (рис. 15).

Как показывает рис. 16, после нескольких часов работы почти полностью исчезают характерные полосы полировки, и пластинка покрывается мелкой рябью, сходной с наблюденной на свежей поверхности после первых стадий работы.

Более длительные опыты показали, что полировка не оказывает значительного влияния на характер изменений поверхности палладия при работе его в качестве катализатора.

Обсуждение результатов

1. Изложенные данные показывают, что контактное окисление водорода на палладии сопровождается непрерывным изменением структуры поверхности контакта. На исходной поверхности с характерными грубыми нарушениями, обязанными своим происхождением механической обработке, появляются многочисленные углубления полусферической формы, которые, разрастаясь и увеличиваясь в числе, покрывают всю поверхность. Первоначально округлые углубления и выступы с острым раковистым краем в дальнейшем приобретают полиэдрическую форму и, в конечном итоге, после длительной работы поверхность металла покрывается крупными уступами и параллелепипедами и впадинами (ступеньками) правильных

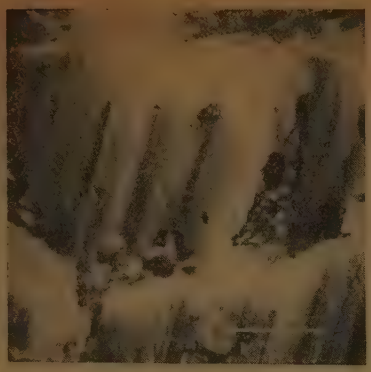


Рис. 13

Рис. 14

Рис. 15

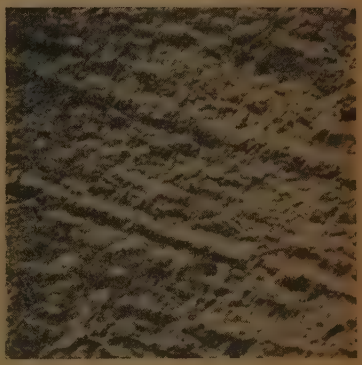


Рис. 16

очертаний. Можно предполагать, что образовавшийся на поверхности вследствие механической обработки аморфный слой под действием реакции сперва собирается в отдельные кратерки, отделенные крутыми хребетиками, и затем эта промежуточная структура (опять-таки под влиянием реакции) кристаллизуется, превращаясь в правильно ограниченный поликристаллический агрегат. Реакция форсировала рекристаллизацию, ускорив переход атомов поверхности, находившихся в некоем аномальном (аморфном) состоянии, в состав нормальных кристаллов. Не ясно, существовали ли зародыши этих кристаллов заранее под «аморфным» слоем, или они возникли заново, но сильнейшее ускорение этих процессов химической реакцией несомненно. Это ускорение кристаллизации реакцией должно быть связано с усилением поверхностного ползания атомов палладия. Можно думать, что необходимая для этого энергия поставляется не путем локального разогрева (мало вероятного в случае массивной пластинки), а путем передачи энергии от активных промежуточных продуктов реакции. О конкретном механизме таких процессов пока можно только строить догадки, так как экспериментально они никем не изучались.

2. Ускорение кристаллизации под влиянием специфичности действующих газов и паров хорошо известно в минералогии, где соответствующие добавки получили название минерализаторов. Однако между обычным действием минерализаторов и наблюдаемым нами эффектом имеется

существенное различие. Как показывают сравнительные опыты по действию водорода, кислорода и водяного пара, в нашем случае действуют не те или иные газы, а реакция, протекающая у поверхности. Это — новый тип минерализации, насколько нам известно, ранее не наблюдавшийся.

3. Для того чтобы атомы палладия под влиянием реакции могли получать повышенную подвижность, необходимо, чтобы их связь с нижележащими атомами была ослаблена. Механизм этого ослабления заслуживает специального исследования, так как он может пролить свет на механизм контактного процесса. Можно думать о периодическом образовании оксидных или гидридных связей, которые после разрушения не оставляют атомы металла на их нормальном месте, но выделяют их без нормальной связи с решеткой. Таким атомам можно приписать подвижность, сходную с их подвижностью в процессе роста кристаллов. При такой модели попеременная многократная обработка водородом и кислородом должна давать тот же эффект, что и действие слитного контактного процесса.

Интересно оценить вероятную скорость перемещения атомов по поверхности, вызванного указанным механизмом. Допустим, что каждый элементарный акт реакции, протекающей на определенном участке, сообщает соответствующему атому поверхности способность к перемещению.

Приравняем расстояние, проходимое атомом в результате одного элементарного процесса, среднему расстоянию r_0 между центрами соседних атомов, т. е. среднему расстоянию между двумя потенциальными ямками на поверхности.

Эти перемещения естественно считать беспорядочными. Среднее перемещение единичного атома от начального положения при таком беспорядочном движении равняется примерно

$$\bar{x} = \omega \cdot r_0 \sqrt{n} \qquad (1)$$

где n — число элементарных перемещений, а ω — вероятность перехода из данной потенциальной ямки в соседнюю. За 1 час на 1 см нашего контакта превращалось в воду около 1 л гремучего газа (что составляет $\frac{6 \cdot 10^{23}}{33} \sim 4 \cdot 10^{22}$ (атомов водорода). Для однородной поверхности на каждый атом поверхности металла на протяжении часа придется $\frac{4 \cdot 10^{22}}{5 \cdot 10^{14}} \cong$ $\cong 10^8$ элементарных реакций. В действительности их больше, так как не все атомы поверхности активны. Подставляя эту величину в формулу (1) и принимая $\omega \cong 1$, а $r_0 \cong 5 \cdot 10^{-8}$ см, получим

$$\bar{x} \cong 5 \cdot 10^{-8} \cdot 10^4 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ см}.$$

При удлинении экспозиции $\bar{x}$ растет, как $\sqrt{t}$. Снимок рис. 6 сделан после $\sim$100-часовой работы палладия; следовательно, для него $\bar{x} = 5 \cdot 10^{-3}$ см $\cong$ $\cong$ 50 μ.

Эта величина значительно превосходит перемещения, наблюдаемые на опыте. Это означает, что $\omega \ll 1$, например, вследствие наличия энергии активации процесса ползания даже у атомов с повышенной активностью.

Второй причиной завышенного результата, получающегося при оценочном подсчете $\bar{x}$, может быть иной механизм влияния реакции, например передача энергии атомам поверхности от возникающих при реакции промежуточных активных продуктов, радикалов и др. Можно думать и о третьем механизме, специфическом для палладия: с кислородом может реагировать водород, растворенный в верхнем слое металла, причем этот многократно повторяющийся процесс не сопровождается после удаления водорода изменением аномальных параметров решетки,

свойственных гидриду. Такие явления, по данным ряда исследователей [11] легко происходят под действием разряда. Естественно думать, что возникшая таким путем скелетная структура рекристаллизуется легче нормальной. Этот механизм мало вероятен для других металлов (Ag, Pt), об особенностях разрыхления которых будет сказано в дальнейших сообщениях. Поэтому самый факт наличия для них сходных изменений структуры поверхности при реакции делает третье предположение мало вероятным.

4. Каков бы ни был преобладающий механизм наблюдаемого «минерализующего» действия реакции, он должен быть функционально связан с последней. Поэтому естественно думать, что неоднородность разрыхления вызвана неоднородностью поверхности пластинки. Вследствие этого в одних зонах процесс начинается сразу и идет быстро, а в других — он долго не начинается и делается заметным только после того, как в эти спокойные зоны разрыхление перейдет с соседних разрыхленных зон. Можно думать, что места, где раньше всего появляются углубления и выступы, являются активными зонами, а затишные зоны — неактивными зонами. При таком естественном предположении приходится допускать резкую топографическую неоднородность поверхности по активности. Возможно, что эта неоднородность связана с тем, что реакция протекает различным образом на разных гранях кристаллов поверхности. Первоначально только небольшая часть поверхности активна, и на неактивной доле разбросаны отдельные активные пятна, островки. Такое представление непривычно, и без прямых электрономикроскопических снимков трудно додуматься до него и невозможно было бы доказать. Структурные изменения проявляют топографию активных центров.

5. Сравнение последовательных снимков показывает, что разбросанные дискретно зоны изменения структуры в ходе процесса расширяются, растут, постепенно охватывая всю поверхность.

6. Возможность близкой по величине активации поверхности кислородом [7] и дискретность расположения зон разрыхления после обработки не позволяет прямо отождествлять разрыхление с активацией. Здесь многое объяснит систематическое изучение влияния длительности и характера обработки металла кислородом и водородом на число и расположение зон реакций. Очень интересно выяснить, нельзя ли соответствующей обработкой уничтожить неактивные зоны и заставить процесс итти сразу по всей поверхности.

7. При обсуждении этого вопроса следует учитывать, что, несмотря на весьма эффективные изменения очертаний поверхности, рост суммарной поверхности, сопровождающей разрыхление, невелик. Действительно, замена плоской круглой площадки углублением, имеющим форму полусферы, увеличивает поверхность лишь вдвое. Поэтому как в случае, когда плоская поверхность заменяется одной полусферической впадиной, так и в случае, когда она сплошь покроется любым числом мелких полусферических углублений, поверхность вырастает лишь вдвое. Сходный результат получается и для прямоугольных плоских выступов и углублений. Большой рост величины поверхности возможен только при острых игольчатых выступах или глубоких узких каналах, или при многоступенчатом разрыхлении, при котором на поверхности первичных углублений образуются вторичные, по поверхности вторичных — третичные и т. д. Однако при разрыхлении палладия, вызванном реакцией, такого многоступенчатого рельефа не видно; следовательно, за счет простого роста поверхности не может быть порядковых изменений активности. Эти соображения и данные по активации прогревом в кислороде показывают, что наблюдаемое разрыхление не является основной причиной самоактивации контакта: последняя связана с химическими изменениями, происходящими под действием кислорода; повидимому, это какая-то форма внедрения кислорода в поверхностный слой решетки. Разрыхление — вторичное,

побочное явление, связанное с активными участками и указывающее на их существование, но не причина активности и активации.

3. Трактовка разрыхления, как побочного процесса, сопровождающего работу активной поверхности, дает право надеяться по расположению и размерам зон разрыхления получить указание на расположение и рост активных зон. При таком подходе результаты обработки приведенных снимков могут дать возможность получить представление о статистике и топографии активных участков.

Таковы закономерности, наблюдаемые в структуре поверхности при активации палладия в случае реакции гремучего газа. В следующих сообщениях будет показано, в какой мере такое поведение является общим для металлических контактов, работающих при окислительных реакциях.

Выводы

1. Показано, что при протекании каталитической реакции окисления водорода на палладии поверхность последнего претерпевает глубокие структурные изменения, осуществляемые посредством поверхностного ползания атомов металла.

2. Установлен характер и последовательные стадии этих изменений и показано, что активация поверхности кислородом и дезактивация ее водородом этих изменений не дает.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
18.XII.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Рогинский, И. И. Третьяков, А. Б. Шехтер, Журн. физ. хим., **23**, 50, 1949.
2. М. Фарадей, Эксперим. исследов. по электричеству. Изд-во АН СССР, 1947.
3. Е. Шпитальский и М. Я. Каган, Ber., **59**, 2900, 1926.
4. Langmuir, Trans. Farad. Soc., **17**, 607, 621, 1921.
5. Л. В. Писаржевский и Шульц, Избранн. труды Писаржевского, стр. 527, Киев, 1936.
6. С. Ю. Елович и В. С. Розинг, Проблемы кинетики и катализа, **3**, 1937.
7. С. З. Рогинский и В. С. Розинг, Учен. записки ЛГУ(серия физ.) **67**, 1939.
8. D. Chapman a. S. G. Gregory, Proc. Roy. Soc., **A 147**, 68. 1934.
9. K. Hofmann, Ber., **49**, 2369, 1916; **53**, 298, 1920; **57**, 1969, 1924.
10. Reischauer, Z. phys. Chem., **26**, 309, 1934.
11. L. Moreau, G. Chaudron, A. Portevin, C. R., **201**, 212, 1935; **207**, 235, 1937.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА АЛКИЛГАЛОГЕНИДОВ РТУТИ

Д. Р. Грдeнич и А. И. Китайгородский

1. Введение

До настоящего времени не было ни одной работы, посвященной исследованию кристаллической структуры ртутноорганических соединений. Рентгеновским методом были проведены исследования солей ртути и ртутных алкилмеркаптидов. Результаты этих работ дают довольно скромные сведения относительно межатомных и межмолекулярных расстояний ртути в кристаллической решетке. Кристаллической структуре цианида ртути было посвящено несколько работ и структура его окончательно выяснена Ждановым и Шугам [1]. Они установили, что молекула имеет линейную конфигурацию, не приводя никаких данных относительно расстояния ртуть — углерод.

Межатомное расстояние C—Hg известно только на основании электронографического исследования паров диметила ртути —2,20 A [2] и ди-парабромфенила ртути—2,10 Å [3].

Причина столь небольшого числа работ в этой области объясняется трудностью исследования ртутных соединений. Ртутный атом обладает много большей рассеивающей способностью по сравнению с легкими атомами, и точное определение положения последних наряду с ртутным атомом принято считать мало возможным. Так, например, в работе по исследованию кристаллической структуры минерала эглестонита Hg_4Cl_2O [4] указывается, что положение атомов хлора и кислорода нельзя было определить, так как их рассеивающая способность очень мала. Из всего этого видно, что органические соединения ртути оставались, как «неблагодарный» объект рентгеноструктурного анализа, вне внимания исследователей.

С другой стороны, изучение химического поведения ртутноорганических соединений развивается быстрыми шагами. Благодаря работам А. Н. Несмеянова, Р. Х. Фрейдлиной, А. Е. Борисова и их сотрудников [5] был выяснен целый ряд вопросов, касающихся природы ртутноорганических соединений, и на примере продуктов присоединения солей ртути к непредельным соединениям был открыт новый тип соединений — квазикомплексный.

Исследование кристаллической структуры некоторых квазикомплексных ртутноорганических соединений было проведено А. И. Китайгородским [6]. Было показано, насколько необходимо знание точного расстояния ртуть — углерод. С этой целью и была начата настоящая работа. В качестве объектов исследования взяты алкилгалогениды ртути.

2. Кристаллическая структура алкилхлоридов ртути

В химической литературе описан гомологический ряд нормальных алкилхлоридов, бромидов и иодидов ртути с числом углеродов в цепи от 1 до 7 и с 16 [7]. Нами были взяты для исследования метил-, этил-, пропил- и бутилхлориды.

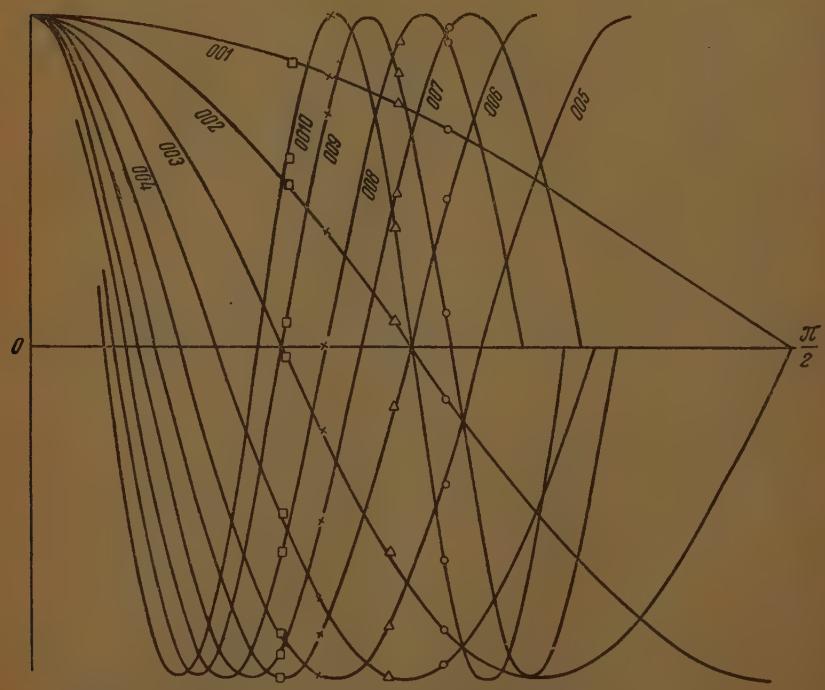
а) Метил-, этил- и пропилхлориды ртути. Кристаллы соединений CH_3HgCl, C_3H_7HgCl и C_2H_5HgCl не были до сих пор иссле-

дованы физическими методами. Они принадлежат к тетрагональной системе, как это мы установили по лауэграммам (лауэвский класс симметрии D_{4h}) и по рентгенограммам качания. Исследование в сходящемся поляризованном свете показало, что эти кристаллы одноосные. Все кристаллы представляют собой прозрачные, очень тонкие (в среднем толщина 0,002 см), широкие пластинки (до 2 см² площади) с неправильными контурами. Размеры элементарных ячеек были определены по рентгенограммам качания, а потом уточнены измерениями на ионизационном спектрометре.

CH_3HgCl	C_2H_5HgCl	C_3H_7HgCl
$a = 4{,}62$ Å,	$a = 4{,}65$ Å	$a = 4{,}70$ Å
$c = 9{,}59$ Å,	$c = 10{,}82$ Å	$c = 13{,}62$ Å.

(Направление оси c перпендикулярно к плоскости пластинки.) Так как плотность для CH_3HgCl $\rho = 3{,}83$ и для C_2H_5HgCl $\rho = 3{,}482$ [8], то в ячейке этих соединений имеется по две молекулы. В ячейке C_3H_7HgCl также имеется две молекулы, так как вычисленная плотность $\rho = 3{,}06$.

Методом обратной решетки была проиндицирована серия рентгенограмм качания и найдено, что присутствуют все рефлексы с индексами hkl, все ool, а погашены все hko с нечетной суммой $h + k$. Таким законом погашения обладает группа $C_{4h}^3 - P4/n$, но она отпадает, так как лауэграмма показывает более высокую симметрию. Группы класса C_{4v} также отпадают, так как доказано, что существует ось четвертого порядка и перпендикулярная ей плоскость скольжения.



o – CH_3HgCl, Δ – C_2H_5HgCl и C_2H_5HgBr, × – C_3H_7HgCl; □ – C_4H_9HgCl

Рис. 1

Остаются группы класса D_{4h}. Найденным законам погасания удовлетворяет группа D_{4h}^{7} — $P4/nmm$ с частным положением для атомов ртути, хлора и углерода (00z) и $\left(\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\bar{z}\right)$.

Из размеров ячеек и расположения элементов симметрий видно, что атомы могут размещаться только на оси c, т. е. на оси четвертого порядка. Так как сама молекула этой симметрией не обладает, то надо предположить, что алкильная группа свободно вращается в решетке вокруг связи ртуть — углерод. Свободное вращение молекул или частей молекул в кристаллической решетке было уже установлено на примере соединений с алкильными группами [9]. Вопрос о возможности свободного вращения алкильных групп в исследуемых нами соединениях будет рассмотрен ниже.

Найденная кристаллическая структура объясняет физические свойства кристаллов этих соединений, например спайность вдоль пластинки, летучесть, форму кристалла.

Параметр z_{Hg} можно было определить из оценки интенсивностей рефлексов ool по рентгенограммам качания. Точное определение было произведено измерением интенсивностей ионизационным методом. Пренебрегая в первом приближении влиянием атомов хлора и углерода на рассеяние, мы вносим незначительную ошибку.

В табл. 1—3 и на рис. 1 приведены значения структурной амплитуды (структурная амплитуда $A = 2\cos 2\pi\left(\frac{h+k}{4} + lz\right)$ имеет вид $A = 2\cos 2\pi lz$ для рефлексов ool; начало координат в центре симметрии). Получены результаты:

CH_3HgCl: $z_{Hg} = 1{,}30$ Å,
C_2H_5HgCl: $z_{Hg} = 1{,}31$ Å,
C_3H_7HgCl: $z_{Hg} = 1{,}33$ Å.

Таблица 1

CH_3HgCl

hol	$F_{выч.}$	$F_{изм.}$	hol	$F_{выч.}$	$F_{изм.}$
001	110	76	109	30	28
002	28	38	201	74	74
003	114	96	202	17	16
004	124	100	203	80	96
005	38	38	204	94	104
006	38	44	205	30	38
007	64	68	206	32	22
008	44	48	207	48	26
009	4	10	208	38	14
0010	22	16	209	3	
200	138	104	2010	20	11
400	56	32	301	54	46
101	94	78	302	54	50
102	94	86	303	30	8
103	52	78	304	14	18
104	28	36	305	42	42
105	78	86	401	32	18
106	48	40	402	8	8
107	6		403	38	22
108	26	26	404	42	26

Таблица 2

C_2H_5HgCl

hol	$F_{изм.}$	*hol*	$F_{изм.}$
001	87	107	16
002	14	108	
003	66	109	8
004	100	1010	13
005	72	1011	8
006	24		
007	25	201	55
008	41	202	
009	30	203	41
0010	0	204	56
		205	31
200	82	207	11
400	10	208	15
		209	12
101	55	301	12
102	60	302	21
103	56	303	14
104		304	
105	30		
106	28		

Таблица 3

C_3H_7HgCl C_4H_9HgCl

ool	$F_{изм.}$	*ool*	$F_{изм.}$
001	100	001	
002	44	002	62
003	20	003	
004	65	004	74
005	78	005	123
006	71	006	152
007	32		
008	не обнаруж.		
009	17		

б) **Кристаллическая структура бутилхлорида ртути.** Кристаллы C_4H_9HgCl обладают примерно такой же формой, но не растут так хорошо. В сходящемся поляризованном свете дают картину, типичную для двухосных кристаллов. Лауэграмма, снятая перпендикулярно пластинке, указывает на симметрию D_{2h}. Следовательно, кристаллы являются ромбическими. Элементарная ячейка была определена по рентгенограммам качания; периоды вдоль основных направлений таковы (за ось *c* принята нормаль к плоскости пластинки):

$$a = 4{,}10 \text{ Å}, \quad b = 5{,}39 \text{ Å}; \quad c = 15{,}16 \text{ Å}.$$

Плотность была грубо определена $\rho = 3$; таким образом, число молекул в элементарной ячейке $z = 2$ (вычисл. 2,07).

Было проведено индицирование рентгенограмм качания и найдены следующие рефлексы: *hkl* все, *hol* — все, *okl* — все и *hko* только с $h + k = 2n$. Пространственная группа была выбрана на основании следующих рассуждений. Во-первых, отбрасываем голоэдрический класс D_{2h}, так как трудно предположить свободное вращение бутильной группы около оси второго порядка. Такое предположение подтверждено исследованием на структуроискателе, о чем будет сказано ниже. По той же причине отпадает класс D_2. Остается класс C_{2v}, в котором найденным погасаниям и геометрическим требованиям удовлетворяет группа C_{2v}^7 — Pmn (плоскость *n* перпендикулярна оси *c*) с положениями ртутного атома в точках oyz; $\frac{1}{2}\ y + \frac{1}{2}\ z$). Следовательно, молекулы C_4H_9HgCl находятся в плоскости симметрии. Это несомненно плоскость (100), так как $b > a$.

Полное исследование структуры не было проведено. Определен только параметр ртути z_{Hg} с помощью оценки интенсивностей рефлексов *ool*, рентгенограмм качания и ионизационным методом. Зависимость структурной амплитуды от *z* дана в табл. 3. Пренебрегая наличием легких атомов (здесь ошибка больше), получаем $z_{Hg} = 1{,}26 - 1{,}30$ Å (так как рефлекс 003 исключительно слаб).

Из этого видно, что относительное расположение атомов ртути в решетке не меняется в ряде хлоридов от метил- до бутила.

3. Межатомные расстояния Hg — C и Hg — Cl

Определение координат атомов ртути, хлора и углерода в изучаемых кристаллах значительно облегчается тем обстоятельством, что все атомы находятся на одной прямой. Целесообразно построение проекции электронной плотности на плоскость (010)

$$\rho(xz) = \frac{1}{ac} \sum_h \sum_l F_{hol} \cos 2\pi \left(h \frac{x}{a} + l \frac{z}{c} \right).$$

Знаки F_{hol} определяются известной нам координатой ртутного атома. Измерение рефлексов было проведено на ионизационном спектрографе. Измерено всего 40 рефлексов (из 55 возможных в наших условиях опыта, применяя излучение K_α — Cu). Отношение самой меньшей к самой большой измеренной интенсивности равно 1 : 250.

Фактор поглощения играет большую роль, так как коэффициент поглощения $\mu = 800$ для CH_3HgCl (экспериментально определен), $\mu = 590$ для C_2H_5HgCl. Он был вычислен для каждого рефлекса по формуле:

$$A = \frac{s}{2\mu} \frac{\sin(2\theta + \alpha)}{\cos(\theta + \alpha)\sin\theta} \left[e^{-\frac{z_0\mu}{\sin(\theta+\alpha)}} - e^{-\frac{z_0\mu}{\sin\alpha}} \right],$$

где s — сечение пучка, α — угол падающего луча с пластинкой, z_0 — толщина пластинки, а θ — брэгговский угол.

В таблице приведены вычисленные и измеренные амплитуды F_{hol}. Некоторые значения $F_{изм}$ завышены, например, для рефлексов 103, 104, 105, для которых угол α мал ($\sim 5°$), и формула дает неточные значения A (формула справедлива для бесконечной пластинки).

Значительную роль играет температурный фактор. Рефлексы дальних порядков $30l$ и $50l$ не были обнаружены как на рентгенограммах, так и на спектрографе. Температурный фактор растет от метил- к этил- и пропилхлориду, что, возможно, находится в связи со свободным вращением алкильных групп. У C_2H_5HgCl было обнаружено еще меньшее число рефлексов (35). Температурный фактор $e^{-B\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2}$ был для метилхлорида принят со значением $B=4$.

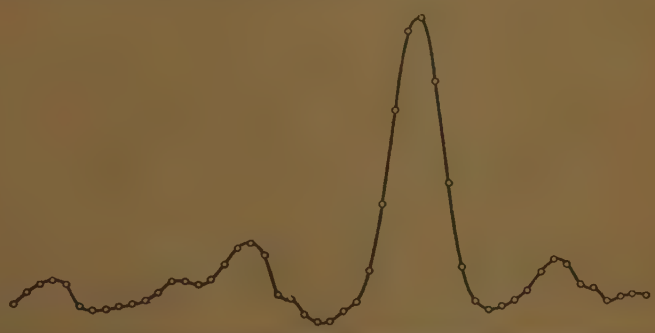


Рис. 2. CH_3HgCl. Распределение электронной плотности вдоль направления [001] (сечение двумерного ряда)

Значения функции $\rho(xz)$ были вычислены для точек, взятых через 1/48 периода. Кривые распределения электронов для CH_3HgCl и C_2H_5HgCl вдоль направления (001), т. е. вдоль оси молекул даны на рис. 2 и 3; ясно видно, что расстояния атомов можно довольно точно

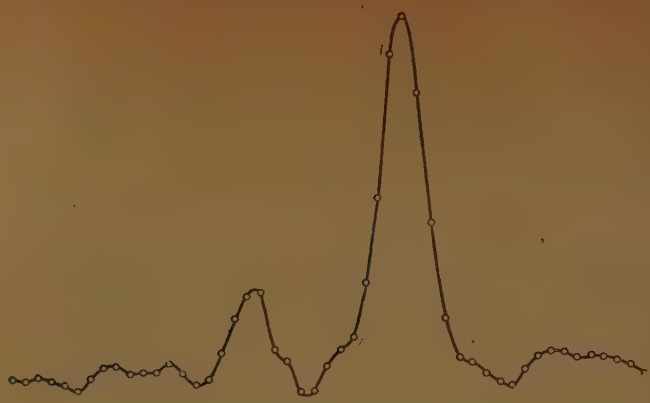


Рис. 3. C_2H_5HgCl. Распределение электронной плотности вдоль направления [001] (сечение двумерного ряда)

определить, так как максимумы четкие и острые (даже максимум, принадлежащий углероду).

Координаты максимумов были определены аппроксимированием полученной функции в области максимума кривой третьего порядка (не графическим, а аналитическим путем). Получены координаты:

$$CH_3HgCl:\ z_{Hg} = 1{,}30\ \text{Å},\quad z_C = 3{,}36\ \text{Å},\quad z_{Cl} = -1{,}20\ \text{Å},$$

$$C_2H_5HgCl:\ z_{Hg} = 1{,}31\ \text{Å},\quad z_{Cl} = 1{,}21\ \text{Å}$$

Расстояние $Hg - C$ (в CH_3HgCl) : $z_C - z_{Hg} = 2{,}06$ Å, а расстояние $Hg - Cl$: $z_{Hg} - z_{Cl} = 2{,}50$ Å.

Такие же цифры для $Hg - Cl$ получаются и для C_2H_5HgCl.

Расстояние $Hg - C = 2{,}06$ Å, полученное нами, близко, но меньше результата, полученного электронографическим путем.

Расстояние $Hg - Cl$ 2,50 Å не совпадает с литературными данными — 2,25 Å, полученными из определения структуры сулемы [10]. Это значение (2,25 Å) получено авторами косвенным путем и не может претендовать на достоверность.

Не вполне достоверна и цифра 2,36 Å, которая дана для расстояния $Hg - Cl$ в хлорэтилмеркаптиде ртути [11].

До этих работ расстояние $Hg - Cl$ было определено электронографически [12]. Для паров сулемы приведена цифра 2,20 Å.

Таким образом, до сих пор не только не имеется определенного значения для связи $Hg - C$, но и в отношении значения длины связи $Hg - Cl$ имеются противоречия.

Единственная работа, где приводится значение 2,50 Å для связи $Hg - Cl$,— это позабытая работа Хэвигерста [13]. Автор исследовал кристаллическую структуру каломели Hg_2Cl_2, а также Hg_2Br_2 и Hg_2J_2. Применяя фотографический и ионизационный методы, он построил ряд электронной плотности (один из первых рядов Фурье в структурном анализе) и получил максимумы, принадлежащие ртути и галогену. Полученные им значения можно считать наиболее точными и объективными. Для расстояния $Hg - Br$ он приводит цифру 2,56 Å.

Для проверки результатов предыдущих исследований нами был взят этилбромид ртути. Это соединение изоморфно этилхлориду, что проверено коноскопическим исследованием и рентгенограммами качания. Размеры элементарной ячейки таковы: $a = 4{,}90$ Å, $c = 10{,}62$ Å. Период вдоль

оси *a* увеличился в соответствии с увеличением радиуса атома брома по сравнению с радиусом хлорного атома. Интересно, что период по длине молекул этилбромида ртути меньше на 0.20 Å, чем у C_2H_5HgCl, что хорошо объясняется более выгодной упаковкой.

Таблица 4

C_2H_5HgBr

hol	$F_{изм.}$	*hol*	$F_{изм.}$
001	100	201	44
002	17	202	
003	56	203	30
004	99	204	37
005	67	205	29
006	13	206	
007	28	207	
008	31	208	16
009	19	209	8
200	73	301	
400	8	302	13
		303	
101	50		
102	41		
103	12		
104			
105	10		
106	18		
107			

Ионизационным методом были измерены интенсивности рефлексов *hol* для C_2H_5HgBr (табл. 4). Найдено 24 рефлекса и построен ряд электронной плотности, как и для C_2H_5HgCl и CH_3HgCl. Кривая распределения электронной плотности вдоль направления (001) дана на рис. 4.

Координаты атомов следующие: $z_{Hg} = 1{,}28$ Å, $z_{Br} = 1{,}23$ Å, что дает расстояние Hg — Br: $z_{Hg} + z_{Br} = 2{,}51$ Å.

Одинаковые значения для расстояния Hg — Cl и Hg — Br в пределах ошибки можно считать установленными.

В своей работе по исследованию структуры транс-хлорвинилбромида ртути А. И. Китайгородский приводит расстояние Hg — Br = 2,43 Å. В такой степени заниженное расстояние Hg — Br в данном соединении вполне понятно, если учесть, что ртутный атом приобретает в какой-то мере положительный заряд, притягивающий к себе атом брома, вследствие суперпозиции комплексной и нормальной структуры [5].

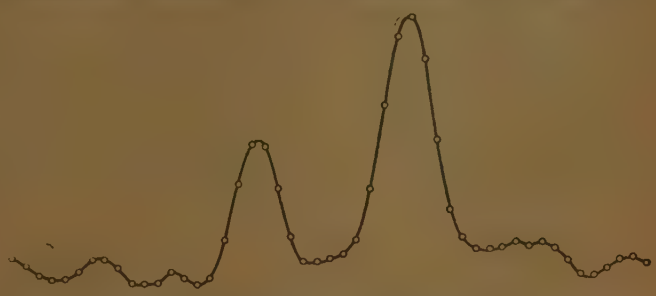


Рис. 4. C_2H_5HgBr. Распределение электронной плотности вдоль направления [001] (сечение двумерного ряда)

Мы имеем основание сомневаться в точности определения расстояния Hg — Cl в сулеме, тем более что предлагаемое автором [10] межмолекулярное расстояние Cl — Cl в слое можно изменить, удлиняя связь Hg — Cl и поворачивая молекулу.

Кривая распределения электронной плотности у C_2H_5HgCl и C_2H_5HgBr дает положение углеродных атомов гораздо менее ясно, чем у CH_3HgCl. Это объясняется прежде всего слиянием двух атомов углерода на проекции, а также меньшим числом рефлексов, взятых для построения ряда, и свободным вращением всей этильной группы. Два атома C не могут быть разрешены и распределение их электронов сливается в ряде в один

размытый максимум. Этот максимум является центром группы $CH_2.CH_3$. В проекции расстояние $CH_2.CH_3$ равно 0,5 Å. Таким образом, расстояние от атома ртути до этого максимума должно быть на 0,25 Å больше, чем до ближнего атома углерода. Опыт показал, что это расстояние действительно имеет порядок 2,3—2,5 Å.

4. Свободное вращение и межмолекулярные расстояния

Возможность свободного вращения молекул в кристаллической решетке указана Паулингом [8]. Свое предположение Паулинг основывает на целом ряде фактов, в том числе на симметрии решетки. Когда молекула занимает в решетке частное положение, т. е. лежит на каком-то элементе макросимметрии, тогда она сама должна обладать этой симметрией. Первое, казалось бы, нарушение этого закона было обнаружено в кристаллах алкиламмонийных солей [9a]. Этот факт показался тогда настолько странным, что было выдвинуто предположение о линейной форме алкильной группы [9a, c]. Паулинг указывает, что момент инерции такой цепи около оси вдоль этой цепи настолько мал, что свободное вращение вполне возможно даже при комнатной температуре. Такая вращающаяся молекула обладает симметрией цилиндра, т. е. включает в себя ось любого порядка.

В нашем случае свободное вращение метильной, этильной и пропильной групп доказано рентгеновским путем. Кроме того, доказательство этого факта возможно и геометрическим путем с помощью структуроискателя. (О методах геометрического анализа см. [14].)

Алкильные группы молекул, связанных трансляцией по оси a, касаются благодаря вращению. Затем касаются алкильные группы, связанные симметрической операцией, а именно, касается алкильная группа в положении (00z) с алкильной группой в $\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ c-z\right)$. В то время как атом хлора касается атома ртути, между хлорными атомами отсутствует касание. Следовательно, с одной стороны, мы имеем возможность определить эффективный радиус вращающихся алкильных групп, а с другой стороны, проверить значения межмолекулярного радиуса ртутного атома, принимая межмолекулярный радиус хлора 1,8 Å и брома 1,95 Å.

Расстояние, на котором находятся атом ртути и атом хлора соседних молекул, равняется:

$$r_{Cl} + r_{Hg} = \sqrt{(z_{Hg} - z_{Cl})^2 + \frac{a^2}{2}}.$$

Для r_{Hg} получены следующие значения в кристаллах

CH_3HgCl: $r_{Hg} = 1{,}48$ Å,
C_2H_5HgCl: $r_{Hg} = 1{,}52$ Å,
C_2H_5HgBr: $r_{Hg} = 1{,}52$ Å.

Для вращающейся метильной группы получаем межмолекулярный радиус:

$$r_{CH_3} = \frac{1}{2}\sqrt{(c - 2z_c)^2 + \frac{a^2}{2}},$$

для CH_3HgCl: $r_{CH_3} = 2{,}11$ Å.

Данное значение на 0,1 Å меньше общепринятого. Для оправдания этих заниженных значений, как здесь, так и у этильной и пропильной групп, мы должны принять предположение о согласованном вращении.

Например, в решетке CH_3HgCl одновременный поворот двух касающихся метильных групп водородными атомами навстречу друг другу невозможен без значительного искажения межмолекулярных расстояний.

По той же причине этильные группы соседних молекул этилхлорида ртути не могут одновременно находиться в плоскости (110), так как в этом случае углеродные атомы находились бы на расстоянии 3,10 Å, которое меньше межмолекулярного диаметра углерода 3,4 Å. Следовательно, этильные группы обходят друг друга. Согласованно вращаются и их метильные группы. То же самое происходит и у пропилхлорида.

Этильные и пропильные группы молекул, связанные периодом a, также могут вращаться только согласованно. В этом случае их эффективный радиус равен $\frac{a}{2}$, т. е. 2,35 Å.

Возможность свободного вращения бутильной группы бутилхлорида ртути отвергается геометрическим анализом. Бутиловые группы находятся в плоскостях (100), являющихся плоскостями симметрии. Хотя бутиловая группа в целом не вращается, свободное вращение CH_3-группы вполне возможно без нарушения закона симметрии. Величина периода $a = 4{,}10$ Å дает возможность группе C_4H_9 колебаться около направления связи C—Hg.

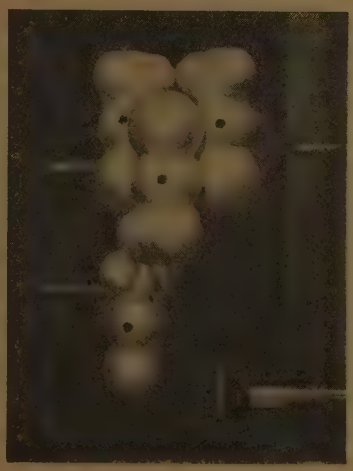


Рис. 5

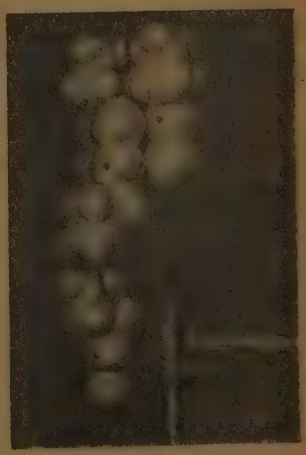


Рис. 6

Исследование структуры высших членов ряда не представляет особого интереса. Их структура должна быть такой же, как и структура бутилхлорида. На фиг. 5 и 6 приведены упаковки молекул метил- и пропилхлорида.

5. Экспериментальная часть

Изготовленные нами соединения C_2H_5HgCl, C_2H_5HgBr, C_3H_7HgCl и C_4H_9HgCl по методу Слотта и Якоби [7] подвергались очистке путем кристаллизации из этилового спирта и бензола до тех пор, пока не были достигнуты соответствующие точки плавления. Выращивание кристаллов проведено медленным осаждением насыщенного спиртового раствора.

Ориентировка кристаллов в рентгеновских камерах была проведена по лауэграммам. Метил-, этил-, слабее пропилхлорид ртути, возгоняются

при комнатной температуре. Измерение на одном кристалле можно провести только в том случае, если окружить кристалл цилиндриком из целлофана, поместив внутрь несколько кристалликов того же вещества. Таким способом обеспечивается насыщение пространства, в котором находится объект, его собственными парами.

Пластинки, аналогично слюде, обладают замечательной спайностью. В большинстве случаев отдельные слои пластинки повернуты относительно друг друга и дают размытие пятен на лауэграммах. Вследствие этих свойств выбор и ориентировка объектов для съемки и измерения на спектрографе были в значительной мере затруднены.

Измерение относительных интенсивностей проведено ионизационным методом при помощи спектрографа. Усиление ионизационного тока проводилось с помощью плиатронной схемы, и ток измерялся зеркальным гальванометром с чувствительностью $1{,}2\cdot10^{-8}$ А на одно деление шкалы.

Было использовано медное излучение. Интенсивность лучей регулировалась с помощью тока накала трубки. Зависимость показания гальванометра от тока в трубке была линейной для всего диапазона измерения.

6. Точность эксперимента и расчета

Так как атомы молекул исследуемых соединений расположены на одной прямой — вдоль (001), то точность определения межатомных расстояний в первую очередь зависит от точности определения периода вдоль оси c. Этот период определялся многократно измерением у нескольких образцов углов отклонения для далеких рефлексов ool (до 008). Этот период был для CH_3HgCl определен с помощью спектрографа (на трех объектах) и из 25 значений было взято среднее 9,39 Å с вероятной квадратичной ошибкой 0,013 Å. В отношении предельной ошибки можно утверждать, что она ни в коем случае не превышает $\pm 0{,}04$ Å. Такое же среднее значение нами получено дебаевским методом (радиус камеры 43 мм).

Период c был с такой же точностью определен для C_2H_5HgCl и C_2H_5HgBr. Вероятная квадратичная ошибка в первом случае при среднем значении периода 10,82 Å (для C_2H_5HgCl) равна 0,01 Å, а во втором — еще меньше.

Период идентичности в плоскости пластинки (a) определен с несколько меньшей точностью, так как в случае CH_3HgCl и C_2H_5HgCl могли быть найдены только рефлексы 200 и 400, а в случае C_2H_5HgBr только 200. Этот период в случае CH_3HgCl был определен по рентгенограммам качания, на спектрографе и методом порошка. Получен результат 4,62 Å с максимальным разбросом 0,08 Å.

Переходим к точности определения координат атомов. Как было сказано выше, координаты атомов были определены из F_{hol}-ряда интерполированием. Ошибка интерполирования незначительная, ибо разброс полученных значений не превышал $\pm 0{,}01$ Å.

Значения F_{hol}, взятых в ряд (в произвольных единицах), были определены в среднем с ошибкой 10%. Следовательно, из формулы $r = 0{,}707\cdot0{,}1\sqrt{\sum_{i=1}^{40} F_{i}^{2}}$ [15] получаем ошибку суммы ряда $r = 6$ (в тех же единицах). Ошибка определения координаты максимума Δz связана с значением r, с остротой максимума и величиной интервала периода, через который были вычислены значения функции $\rho(xz)$ (в нашем случае 0,1955 Å для CH_3HgCl). Для координаты ртути (для CH_3HgCl) $\Delta z = 0{,}005$ Å, для углерода $\Delta z = 0{,}02$ Å и для хлора $\Delta z = 0{,}02$ Å.

Принимая во внимание ошибку в определении периода, можно полагать, что полученные нами межатомные расстояния определены с точностью ± 0,03 Å.

Выводы

1. Впервые исследован рентгеновским путем гомологический ряд нормальных алкилгалогенидов ртути: CH_3HgCl, C_2H_5HgCl, C_2H_5HgBr, C_3H_7HgCl и C_4H_9HgCl. Определены пространственные группы (D_{4h}^7—P/nmm и для C_4H_9HgCl C_{2v}^7 — Pmn) и размеры элементарных ячеек

CH_3HgCl	C_2H_5HgCl	C_2H_5HgBr
$a = 4{,}62$ Å,	$a = 4{,}65$ Å,	$a = 4{,}90$ Å,
$c = 9{,}39$ Å,	$c = 10{,}82$ Å,	$c = 10{,}62$ Å,
C_3H_7HgCl	C_4H_9HgCl	
$a = 4{,}70$ Å,	$a = 4{,}10$ Å,	
$c = 13{,}62$ Å,	$b = 5{,}34$ Å,	
	$c = 1516$ Å.	

2. У тетрагональных кристаллов атомы ртути и хлора, а также центры радикалов лежат на четверной оси. Координаты ртутного атома в ячейках оказались следующими:

CH_3HgCl	C_2H_5HgI	C_2H_5HgBr	C_3H_7HgCl
$z_{Hg} = 1{,}30$ Å	$z_{Hg} = 1{,}31$ Å,	$z_{Hg} = 1{,}28$ Å	$z_{Hg} = 1{,}33$ Å,
C_4H_9HgCl			
$z_{Hg} = 1{,}28$ Å.			

3. Из рядов электронной плотности для CH_3HgCl, C_2H_5HgCl, и C_2H_5HgBr получены межатомные расстояния: Hg—Cl и Hg—Br 2,50 Å, Hg — C 2,06 Å.

Расстояние Hg — C определено рентгеновским путем впервые. Приведенные значения получены с точностью ± 0,03 Å.

4. Рентгеновским и геометрическим путем доказано свободное, но согласованное вращение и CH_3-, C_2H_5-, C_3H_7- групп в решетке и отсутствие вращения у групп C_4H_9. Определены эффективные радиусы вращения. Межмолекулярный радиус ртути оказался равным 1,50 Å.

Академия Наук СССР
Институт органической химии
Москва

Поступила
16. XII. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Жданов и Шугам, Журн. физ. хим., 19, 433, 1945.
2. Brockway, Jenkins, J. Am. Chem. Soc., 58, 2036, 1936.
3. de Laszlo, Soc., 30, 884, 1934.
4. Hedlik, Experientia, IV, 66, 1948.
5. А. П. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, А. Е. Борисов, Изв. АН СССР, ОХН, 239, 1945.
6. А. И. Китайгородский, Изв. АН СССР, ОХН, 259, 1947.
7. Slotta u. Jocobi, J. prakt. Ch., 120, 249, 1929.
8. Schröder, Berichte, 12, 563, 1879.
9. Hendricks, Z. Krist. 74, 29, 1930.
9. a. Müller, Trans. Far. Soc., 25, 417, 1929.
9. c. Wyckoff. Z. Krist., 74, 25, 1930.
9. b. Pauling, Phys Rev., 36, 430, 1930.
10. Braekken, Scholten, Z. Krist., 89, 448, 1934.
11. A. Johausson, Arkiv J. Kemi, Mineral. o. Geolog., 13 A, 11, 1939.
12. Braune u. Knoke, Z. phys. Chem., 23, 163, 1933.
13. Havighurst, J. Am. Chem. Soc., 48, 2113, 1926.
14. А. И. Китайгородский, Изв. АН СССР, ОХН, 587, 1946.
15. А. И. Китайгородский, ЖФХ, 1005, 1947.

О ХАРАКТЕРЕ СВЯЗИ И ДИПОЛЬНОМ МОМЕНТЕ МОЛЕКУЛЫ LiH

М. Н. Адамов

1. Описание состояния связи как наложения гомеополярного и ионных состояний весьма полезное приближение при квантово-механическом исследовании свойств молекул. В свете такого описания оказалось возможным, например, истолковать наблюдаемые величины дипольных моментов молекул со связями промежуточного типа [1]. Даже для такой типично гомеополярной молекулы, как молекула водорода, рассмотрение связи как частично ионной заметно улучшило согласие теоретических и экспериментальных значений энергии связи и поляризуемости [2]. В случае ионных молекул иногда также целесообразно учитывать поправки, зависящие от гомеополярной структуры.

Коэффициенты при членах волновой функции, соответствующих различным структурам, следует, вообще говоря, находить, производя вариационный расчет энергии связи. Однако для сложных молекул вариационный расчет сопряжен с практически непреодолимыми вычислительными трудностями. Поэтому при расчете таких молекул делаются различные упрощающие допущения, редко поддающиеся строгому обоснованию. Для грубо приближенной оценки степени ионности связей в сложных молекулах привлекаются опытные данные по дипольным моментам или энергиям связи.

2. Мы произвели вариационный расчет энергии связи простейшей полярной молекулы — молекулы гидрида лития. Состояние связи описывалось атомно-ионной волновой функцией, т. е. связь рассматривалась как частично-ионная.

Благодаря сравнительной простоте применяемой нами функции становится практически выполнимым вычисление различных молекулярных констант и появляется возможность выяснить влияние отдельных структур электронного облака на результаты вычисления. Известные до сих пор расчеты молекулы LiH [3] не основывались на атомно-ионной волновой функции и поэтому не давали возможности судить о степени ионности связи, о роли отдельных структур, о дипольном моменте LiH и т. п.

В молекуле LiH можно достаточно строго считать связь двухэлектронной, поскольку, кроме внешних электронов, обусловливающих связь, имеется лишь замкнутый слой внутренних электронов лития. Считая связь двухэлектронной, необходимо лишь соблюдать ортогональность волновых функций внутренних и внешних электронов [4]. Особенность электронной конфигурации молекулы LiH позволила воспользоваться формулами, соответствующими методу неполного разделения переменных [5], при котором волновая функция составляется из одноэлектронных функций внутренних и двухэлектронной функции внешних электронов. Аналогом молекулы LiH в отношении распределения электронов является атом бериллия. Известен весьма точный расчет этого атома по методу неполного разделения переменных с включением расстояния между электронами $r_{1,2}$ в волновую функцию внешних электронов [6]. Применяемая нами атомно-ионная функция, построенная из одноэлектронных, не включает явную зависимость от $r_{1,2}$ и поэтому не является единой

двухэлектронной функцией в обычном смысле. Привлечение метода неполного разделения переменных позволило лишь воспользоватся некоторыми известными формулами.

Волновая функция, применявшаяся нами для описания состояния внешних электронов молекулы LiH, при вариационном расчете энергии с вязи до ортогонализации, имела вид:

$$\Phi(1,2) = \psi_0(1)\psi_2(2) + \psi_0(2)\psi_2(1) + a\psi_0(1)\psi_0(2) + b\psi_2(1)\psi_2(2), \qquad (1)$$

где a и b—варьируемые коэффициенты, характеризующие веса структур. В качестве одноэлектронных функций используются следующие аналитические выражения:

$$\psi_0 = \sqrt{\frac{\gamma^3}{\pi}}\, e^{-\gamma r_a},$$
$$\psi_1 = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}}\, e^{-\alpha r_b}, \qquad (2)$$
$$\psi_2 = \sqrt{\frac{3\beta^5}{\pi(\alpha^2 - \alpha\beta + \beta^2)}}\, e^{-\beta r_b}\left(1 - \frac{\alpha+\beta}{3} r_b\right);$$

где α, β, γ — параметры атомных функций, r_a и r_b — расстояния электрона от ядра водорода и лития соответственно.

Функции ψ_1 и ψ_2 были предложены Фоком и Петрашень [7] для расчета атома лития. Функция $\Phi(1,2)$ учитывает ионные структуры Li^+H^- и Li^-H^+ наряду с гомеополярной структурой. Для ортогонализации по формулам, соответствующим методу неполного разделения переменных, мы добавили к $\Phi(1,2)$ сравнительно малые члены, содержащие множителем интеграл наложения $S_{0,1} = \int \psi_0 \psi_1 \, d\tau$. Ортогонализованная функция имеет следующий вид:

$$\psi(1,2) = \psi_0(1)\psi_2(2) + \psi_0(2)\psi_2(1) + a\psi_0(1)\psi_0(2) + b\psi_2(1)\psi_2(2) - S_{0,1}[\psi_1(1)\psi_2(2) + \psi_1(2)\psi_2(1)] + aS_{0,1}[S_{0,1}\psi_1(1)\psi_1(2) - \psi_0(1)\psi_1(2) - \psi_0(2)\psi_1(1)]. \qquad (3)$$

Коэффициенты a и b будем попрежнему называть весовыми множителями, хотя в действительности функция (3) несколько отличается от обычной атомно-ионной.

Для выяснения относительной роли отдельных структур расчеты производились также с волновой функцией, учитывающей только одну ионную структуру Li^+H^- ($b = 0$), и с гомеополярной волновой функцией ($a = b = 0$). Коэффициенты при ионных членах или, точнее говоря, их отношение к коэффициенту при гомеополярной части волновой функции вычислялись аналитически по методу Ритца.

Для удобства вычислений мы округлили значения параметров, приняв их равными $\alpha = 2{,}7$; $\beta = 0{,}8$; $\gamma = 1$ (для атома лития вариационный расчет дает $\alpha = 2{,}694$; $\beta = 0{,}7667$). Были также произведены расчеты с целью выяснить влияние небольших вариаций этих параметров. Такое варьирование оказалось мало эффективным. Междуядерное расстояние принималось равным трем атомным единицам ($R = 1{,}587$ Å), что практически совпадает с экспериментальной его величиной, $R = 1{,}6$ Å. Нами был также произведен упрощенный расчет, при котором, в отличие от предыдущего расчета с применением точного оператора энергии молекулы, влияние внутренних электронов учитывалось лишь как потенциальное поле облака отрицательных зарядов, экранирующих ядро лития. Энергия взаимодействия с этим полем включалась в оператор энергии внешних электронов. Это видоизменение расчета сводится к пренебрежению обменом с внутренними электронами. Состояние внешних электронов описывалось функцией (3), ортогональной к функции внутренних

электронов. Кроме того, был произведен упрощенный расчет с обычной атомно-ионной функцией Ф(1,2). Такой расчет нельзя считать правильным, потому что не соблюдается условие ортогональности волновых функций. Результаты расчетов приводятся в табл. 1

Таблица 1

Основное состояние молекулы LiH

		Расчет с точным оператором энергии			Упрощенный расчет с ортогональными функциями	Упрощенный расчет с неортогональными функциями	Эксперимент
Коэффициенты ионных структур	a	0	—0,746	—0,663	—0,689	—0,943	—
	b	0	0	0,123	0,139	0,119	—
Энергия связи в атомных единицах		0,0372	0,0553	0,0566	0,0511	0,0877	0,0948

Учет ионных структур дал 34% вычисленной нами величины энергии связи, которая, однако, составляет лишь 60% ее экспериментального значения. Расчет энергии связи и коэффициентов при ионных членах показал, что ионную структуру Li^+H^- необходимо учитывать наряду с гомеополярной. Таким образом, связь в молекуле LiH следует рассматривать как связь промежуточного типа. Доля структуры Li^-H^+ очень мала.

Отметим, что характер ионности связи изолированных молекул обычно находится в соответствии с тенденцией к ионизации этих молекул в растворах, поскольку оба эти свойства обусловлены большой разницей в электроотрицательности атомов. Известно, что электроотрицательность водорода значительно больше, чем лития. Известно также, что при электролизе растворов гидридов щелочных металлов в жидком аммиаке водород выделяется на аноде. Следовательно, в растворе имеются анионы $[H^-]$. Эти факты служат косвенным подтверждением нашего вывода о значительном весе ионной структуры Li^+H^-. Упрощенный расчет с применением волновой функции внешних электронов, ортогональной к функции внутренних электронов, дал очень небольшое уменьшение вычисленной энергии связи по сравнению с величиной, которая получилась в расчете с точным оператором энергии. Сопоставление результатов этих расчетов лишний раз подтверждает, что при использовании ортогональных функциий роль обменного взаимодействия с внутренними электронами в энергии химической связи должна быть мала [4], т. е. должно быть мало различие между результатами упрощенного расчета и расчета с точным оператором энергии.

Значительному улучшению согласия с опытными данными, получающемуся при упрощенном расчете с неортогональными функциями, не следует придавать значения.

3. Существенное наложение ионного состояния на гомеополярное и сравнительно большое междуядерное расстояние в молекуле гидрида лития указывают на то, что эта молекула должна обладать значительным дипольным моментом.

Вычисление дипольного момента молекулы LiH с применением вол-

новой функции, соответствующий методу неполного разделения переменных, приводит к обычной формуле:

$$\mu = -\int (x_1 + x_2)\, \psi^2 (1,2)\, d\tau_1 \cdot d\tau_2, \tag{4}$$

где ψ (1,2) — функция, описывающая состояние внешних электронов молекулы, нормированная на единицу; x_1 и x_2 — координаты этих электронов, отсчитываемые вдоль оси молекулы от ее середины.

Применяя в качестве ψ (1,2) атомно-ионные функции, для которых ранее были вычислены коэффициенты при ионных членах, мы произвели расчет дипольного момента. В основном расчете дипольного момента мы не делали никаких пренебрежений, за исключением приближенного характера применяемой волновой функции. Дипольный момент был вычислен с учетом двух ионных структур Li^+H^- и Li^-H^+ и без учета структуры Li^-H^+. Для сравнения в табл. 2. приводится также момент, получающийся при расчете с чисто гомеополярной функцией.

Основной расчет производится по следующей формуле:

$$\mu = \frac{a^2\mu_a + b^2\mu_b + \mu_c + 2\,a\mu_{ac} + 2\,b\mu_{bc} + 2\,ab\mu_{ab}}{N} \tag{5}$$

Здесь

$$\begin{aligned}
\mu_a &= R\,(1 - S_{0,1}^2)^2 + 4\,S_{1,0}(1 - S_{0,1}^2)\,x_{0,1},\\
\mu_b &= -R,\\
\mu_c &= 4\,(S_{0,1}\,x_{0,1} - S_{0,2}\,x_{0,2}),\\
\mu_{ab} &= -2\,S_{0,2}\,x_{0,2},\\
\mu_{ac} &= (1 - S_{0,1}^2)\,(RS_{0,2} - 2\,x_{0,2}) + 4\,S_{0,2}S_{0,1}\,x_{0,1},\\
\mu_{bc} &= -(RS_{0,2} + 2\,x_{0,2}),\\
N &= a^2\,(1 - S_{0,1}^2)^2 + b^2 + 2\,(1 + S_{0,2}^2 - S_{0,1}^2) + 2\,abS_{0,2}^2 +\\
&\quad + 4\,aS_{0,2}\,(1 - S_{0,1}^2) + 4\,bS_{0,2},
\end{aligned}$$

где

$$S_{0,1} = \int \psi_0\,\psi_1\,d\tau, \qquad x_{0,1} = \int \psi_0\,x\psi_1\,d\tau,$$
$$S_{0,2} = \int \psi_0\,\psi_2\,d\tau, \qquad x_{0,2} = \int \psi_0\,x\psi_2\,d\tau.$$

Численные значения этих интегралов таковы: $S_{0,1} = 0{,}095$, $S_{0,2} = -0{,}483$, $x_{0,1} = 0{,}097$, $x_{0,2} = 0{,}416$. Путем сопоставления с нашим основным расчетом была произведена проверка приближенной формулы [1,8]:

$$\mu = R\,\frac{a^2 + 2\,aS_{0,2}}{a^2 + 2\,(1 + S_{0,2}^2) + 4\,aS_{0,2}}. \tag{6}$$

Эта формула получается из формулы (5) при $b = 0$ и отбрасывании членов, содержащих интеграл наложения $S_{0,1}$, и матричные элементы $x_{0,1}$, $x_{0,2}$.

В табл. 2 приводятся результаты расчетов.

Наши расчеты дают для дипольного момента молекулы величину порядка 3,5D. В настоящее время не имеется опытных данных о величине дипольного момента гидрида лития, и поэтому мы лишены возможности сравнить этот результат с экспериментом.

Приблизительно половинная доля вычисленного дипольного момента молекулы получается благодаря тем же специфическим особенностям квантово-механического расчета, которыми обусловлено появление обменных интегралов при вычислении энергии связи. Иными словами, в ди-

Таблица 2

Результаты расчета дипольного момента молекулы LiH

		Основной расчет		Расчет по формуле (6)	
Коэффициенты ионных структур	a	—0,746	—0,663	0	—0,943
	b	0	0,123	0	0
Дипольный момент в ат. ед.*		1,33	1,34	0,34	1,04

* Ат. ед. = 2,53 D.

польном моменте молекулы LiH велика роль так называемой переходной структуры.

Расчет показал, что структуру Li^-H^+ можно игнорировать. Дипольный момент, возникающий благодаря ассимметрии электронного облака гомеополярной структуры, не является пренебрежимо малым ($\mu_{гом} = 0{,}34$ ат. ед.).

Основной расчет дает значение дипольного момента, превышающее примерно в полтора раза значение, полученное по приближенной формуле (6). Расхождение результатов этих двух расчетов обусловлено главным образом отбрасыванием членов, содержащих матричный элемент $x_{0,2}$, и применением неортогональных функций при выводе формулы (6).

В заключение приношу глубокую благодарность М. Г. Веселову за постоянную помощь при проведении настоящей работы.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова
Физический институт
Ленинград

Поступила
15.XII.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Е. Дяткина, Журн. физ. хим., **14**, 1589, 1940; 15, 597, 1941.
2. S. Weinbaum, J. Chem. Phys., **1**, 593, 1933; М. Г. Веселов и М. Н. Адамов, ДАН, **57**, 235, 1947.
3. E. Hutchisson a. Muskat, Phys. Rev., **40**, 340, 1932. J. Knipp, Journ. Chem. Phys., **4**, 300, 1936.
4. М. Г. Веселов, ЖЭТФ, **8**, 795, 1938.
5. В. А. Фок, М. Г. Веселов и М. И. Петрашень, ЖЭТФ, **10**, 725, 1940.
6. М. Г. Веселов, М. И. Петрашень и А. Р. Кричагина, ЖЭТФ, **10**, 857—864, 1940.
7. В. А. Фок и М. И. Петрашень, ЖЭТФ, **4**, 395, 1934.
8. Wall, Journ. Am. Chem. Soc., **61**, 1051, 1939; **62**, 800, 1940.

ЭНЕРГИИ И ЧАСТОТЫ ИОННЫХ СТРУКТУР ФТОРИСТОГО И ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДОВ

Г. В. Цицишвили

Для решения ряда вопросов теории химической связи необходимо знание энергий ионного и гомеополярного состояний. В данной статье мы остановимся на расчете энергии ионных структур двух галогенводородов и других связанных с этим вопросов.

Знание кривой энергии ионной структуры * двухатомной молекулы (или химической связи) AB позволяет определить минимальную энергию, межядерное расстояние, соответствующее минимуму энергии, а также частоту колебаний A^+B^-. Кроме того, можно сделать ряд заключений относительно изменения частоты и межядерного расстояния при изменении полярности связи AB при межмолекулярном или иных взаимодействиях.

Энергия ионной структуры галогенводорода была нами рассчитана на основании следующего уравнения:

$$E_{\text{ион}}(R) = \Pi(R) + I_{\text{H}} - E_{\text{Hal}}$$

где $\Pi(R)$ — полный потенциал иона галогена на расстоянии R, а I_{H} и E_{Hal} — потенциал ионизации водорода и сродство галогена к электрону.

Полный потенциал иона фтора был взят из данных Хартри [1], а для определения полного потенциала иона хлора мы использовали данные указанного автора [1] относительно плотности электронного облака иона хлора и эффективного заряда его ядра. Для потенциала ионизации было использовано значение, равное 312,1 ккал = 13,54 электрон-вольт [2], а сродство фтора и хлора к электрону было взято согласно Дукельскому и Ионову [3], равным 4,11 и 3,71 электрон-вольт.

Результаты наших расчетов относительно энергий ионных структур сведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Энергия ионной структуры фтористого водорода

R (Å)	0,85	0,95	1,06	1,16	(1,20)	1,27	1,38	1,59	2,16
$E_{\text{ион}}$ в ккал/моль	77,6	37,5	19,3	13,2	(12,3)	13,9	18,1	31,7	67,1
и электрон-вольт/моль	3,37	1,63	0,84	0,57	(0,53)	0,60	0,79	1,38	2,91

* Ранее [5] были получены кривые энергии ионных структур галогенводородов, которые согласно этим данным представляют собой взаимодействие протона с отрицательным ионом. Функция распределения электронов отрицательного иона вычислена с помощью водородоподобных функций.

Таблица 2

Энергия ионной структуры хлористого водорода

R (Å)	1,28	1,59	(1,80)	2,12	2,65
$E_{ион}$ в ккал/моль	140,4	75,9	(70,4)	75,2	98,6
и электрон-вольт/моль	6,09	3,29	(3,05)	3.26	4,28

Если на основании табл. 1 и 2 построить кривые $E(R)$, то для минимальной энергии и соответствующего межядерного расстояния получим следующие данные:

$$E_{ион}(H^+F^-) = 12{,}3 \text{ ккал / моль} = 0{,}53 \text{ электрон-вольт / моль};$$
$$R_0(H^+F^-) = 1{,}2 \text{ Å},$$
$$E_{ион}(H^+Cl^-) = 70{,}4 \text{ ккал / моль} = 3{,}05 \text{ электрон-вольт / моль};$$
$$R_0(H^+Cl^-) = 1{,}8 \text{ Å}.$$

Частота колебаний ионной структуры была рассчитана путем сравнения кривых энергий ионной структуры и реальной молекулы галогенводорода в области минимума энергии. Если взять экспериментальные значения частот для молекул фтористого и хлористого водородов, которые соответственно равны 4141 и 2989 см$^{-1}$, то частоты, характеризующие колебания ионных структур, получаются равными 2870 и 1500 см$^{-1}$.

Из полученных нами данных видно, что ионные структуры H^+F^- и H^+Cl^- характеризуются большими равновесными межядерными расстояниями * и меньшими величинами частот колебаний, чем реальные молекулы.

Очевидно, что изменение ионного состояния (полярности **) химической связи должно изменить как частоту колебаний, так и межатомное расстояние химической связи, причем величины и направление изменений частоты и межядерного расстояния зависят от характера возмущения.

При межмолекулярном взаимодействии изменение полярности зависит от расстояния между центрами молекул и их взаимной ориентации. С этой точки зрения представляют большой интерес результаты Батуева [4], который показал, что частота гидроксильной группы мономерных жирных кислот является наиболее низкой частотой группы OH изолированных молекул из всех до сих пор наблюдавшихся комбинационных частот группы OH различных веществ. Последнее он увязал с тенденцией к диссоциации по связи OH и отметил, что чем более гомеополярна связь OH, тем больше ее комбинационная частота, и чем электровалентнее эта связь, тем более низка ее комбинационная частота.

В нашем случае при увеличении полярности молекул фтористого и хлористого водородов следует ожидать снижения (смещение в область длинных волн) частот колебаний этих молекул, не исключено также увеличение межядерного расстояния. Смещение частоты в область

* Равновесное межядерное расстояние для фтористого водорода равно 0,92 Å, а для хлористого водорода соответственно равно 1,28 Å.

** Изменение полярности эквивалентно изменению коэффициента при волновой функции, описывающей ионное состояние.

длинных волн при переходе из газового в жидкое состояние наблюдается как для фтористого, так и для хлористого водорода.

Резюмируя все вышеизложенное, мы считаем, что одной из причин изменений частоты, а также, вероятно, межядерного расстояния при взаимодействиях (межмолекулярном и внутримолекулярном) надо считать изменение ионного состояния (полярности) химической связи.

Академия Наук ГССР
Институт химии
Лаборатория физической химии
Тбилиси

Поступила
15.XII.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. D. B. Hartree, Proc. Roy. Soc., **A 151**, 96, 1935; **A 141**, 282, 1933.
2. Э. В. Шпольский, Атомная физика, ОГИЗ, 202 стр. М.— Л., 1944.
3. В. М. Дукельский и Н. И. Ионов, ЖЭТФ, **10**, 1248, 1940.
4. М. И. Батуев, ДАН, **59**, № 5, 1948.
5. Л. Паулинг, Природа химической связи, стр. 51 и след., М.— Л., 1947.

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ БРОМИСТОГО АЛЮМИНИЯ С БРОМИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

И. А. Шека

Известно, что дипольный момент бромистого алюминия в расплавленном состоянии и в некоторых бездипольных растворителях (сероуглерод, бром) равен нулю [1]. Однако комплексные соединения бромистого алюминия с различными органическими соединениями имеют дипольные моменты, значительно превышающие сумму дипольных моментов компонентов, образующих комплекс. Прирост дипольного момента или момент связи для различных комплексных соединений бромистого алюминия с органическими веществами колеблется в пределах от 5,2 до 5,6 *D* [2]. Поэтому представляет существенный интерес выяснить полярные свойства комплексных соединений, состоящих из бромистого алюминия и бромидов щелочных металлов, тем более что дипольные моменты большинства щелочных галогенидов до настоящего времени не установлены. Кроме того, желательно расширить круг исследований дипольных моментов комплексных соединений, так как число работ, посвященных этому вопросу, незначительно, хотя полученные результаты в этих немногих работах свидетельствуют о важности и ценности данных по определению дипольных моментов комплексных соединений. Так, Иенсен [3] на ряде комплексных соединений платины показал, что в то время как цис-соединения имеют дипольные моменты порядка 9—11 *D*, дипольные моменты транс-соединений значительно ниже или даже равны нулю.

Исследования дипольных моментов некоторых сульфидных, фосфинных и арсиновых производных палладия, а также комплексных соединений золота, меди, никеля, кобальта, галлия и олова позволили в значительной степени выяснить строение указанных соединений [4].

Причиной относительно малого количества работ по определению дипольных моментов комплексных соединений является незначительная растворимость этих соединений в неполярных растворителях, в которых можно производить измерения дипольных моментов. В этом отношении комплексные соединения бромистого алюминия представляют большой интерес, так как многие из них хорошо растворимы в бензоле, сероуглероде и диоксане.

В настоящей работе определены дипольные моменты комплексных соединений бромистого алюминия с бромидами аммония, лития, натрия, калия, рубидия и цезия.

Экспериментальная часть

Тщательно очищенный бензол имел температуру кипения 80,1° при давлении 756 мм, удельный вес 0,8785 и диэлектрическую постоянную 2,283 при 20° С.

Диэлектрические постоянные измерялись по методу биений на волне 301,3 м с кварцевым стабилизатором. Жидкостный конденсатор состоял из двух цилиндрических платиновых электродов. Емкость переменной части жидкостного конденсатора по воздуху составляла 25,2 μμ F.

Общая поляризация вычислялась по формуле [5].

$$P_2 = \frac{M_2}{g}\left(\frac{\varepsilon_{1,2}-1}{\varepsilon_{1,2}+2}\cdot\frac{g+w}{d_{1,2}} - Kw\right),$$

где M_2 и g — молекулярный вес и навеска растворенного вещества, $\varepsilon_{1,2}$ и $d_{1,2}$ — диэлектрическая постоянная и удельный вес раствора, $K = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{d}$ — удельная поляризация растворителя, w — навеска растворителя.

Вычисление $P_\sim$ производилось экстраполяцией на бесконечное разведение, а также по формуле Хедестрандта. Молекулярная рефракция соединений определялась нами экспериментально. Атомная поляризация для бромидов щелочных металлов принималась по данным Эррера [6].

Комплексные соединения бромидов аммония, лития и калия с бромистым алюминием, обнаруженные с помощью термического анализа [7] или путем выкристаллизовывания из растворов [8], существуют в отношениях 1 : 1 и 1 : 2. Соединения состава $MeBr.\ AlBr_3$ в бензоле нерастворимы, поэтому исследованию подвергались хорошо растворимые соединения состава $MeBr.\ Al_2Br_6$. Комплексные соединения бромистого алюминия с бромидами лития и калия приготовлялись сплавлением соответствующих количеств бромидов щелочных металлов с бромистым алюминием. Концентрированные растворы этих соединений проводят ток [9], но с разведением электропроводность резко падает. В случае тех концентраций, при которых производились измерения диэлектрических постоянных, удельная электропроводность не превышала $1\cdot10^{-9}$ об. Ω, что не могло существенно отразиться на точности измерений диэлектрических постоянных.

Таблица 1

Соединение	C_2	d	ε	P_2
$NH_4Br.Al_2Br_6$	0	0,8785	2,2830	
	0,00026	0,8801	2,3010	1025
	0,00036	0,8805	2,3075	1020
	0,00079	0,8828	2,3375	1040
	0,00105	0,8841	2,3515	986
	$P_\sim = 1025$			
$LiBr.Al_2Br_6$	0,00016	0,8792	2,2965	1538
	0,00089	0,8828	2,3765	1553
	0,00146	0,8856	2,4358	1537
	0,00221	0,8892	2,5120	1494
	0,00231	0,8897	2,5240	1504
	0,00370	0,8963	2,6670	1456
	$P_\sim = 1590$			
$KBr.Al_2Br_6$	0,00041	0,8805	2,3364	1984
	0,00091	0,8831	2,4019	1916
	0,00148	0,8864	2,4733	1854
	0,00175	0,8876	2,5048	1820
	0,00224	0 8901	2,5655	1790
	0.00258	0,8919	2,6084	1770
	0,00279	0,8930	2,6417	1794
	$P_\sim = 2030$			

Исследуемые соединения при больших концентрациях в бензоле ассоциированы [9,10]. Однако с уменьшением концентрации степень ассоциации падает, а в разведенных растворах эти соединения находятся в мономолекулярном состоянии, поэтому при вычислении общей поляризации мы принимали молекулярный вес равным теоретически вычисленному.

Результаты определения диэлектрических постоянных и поляризации приведены в табл. 1; там же приведена поляризация, экстраполированная на бесконечное разведение. В табл. 2 приведены дипольные моменты комплексных соединений $NH_4Br.Al_2Br_6$; $LiBr.\ Al_2Br_6$ и $KBr.\ Al_2Br_6$.

Таблица 2

№ по пор.	Соединение	$P_\sim$	MR	P_{E+A}	P_0	μ
1	$NH_4Br \cdot Al_2Br_6$	1025	—	85	940	6,7
2	$LiBr \cdot Al_2Br_6$	1590	73,03	85	1505	8,4
3	$KBr \cdot Al_2Br_6$	2030	75,15	85	1945	9,6

Исследования комплексных соединений бромистого алюминия в разведенных растворах представляют большие трудности. Несмотря на все принимаемые меры предосторожности, невозможно избежать частичного гидролитического разложения растворов комплексных соединений бромистого алюминия. Это — главная причина того, что на кривой поляризация — концентрация наблюдается некоторое рассеяние точек, особенно в области крайне разбавленных растворов, где степень гидролиза большая. Чтобы свести к минимуму указанные трудности, мы исследовали системы $MeBr$ — $AlBr_3$ — бензол.

Методика измерения диэлектрических постоянных и вычисление из них поляризации в этом случае была следующей. Определялась диэлектрическая постоянная 10—20%-ного раствора бромистого алюминия в бензоле (в этом интервале поляризация бромистого алюминия очень мало изменяется с концентрацией), затем в измерительный конденсатор вносились маленькими навесками соответствующие бромиды щелочных металлов. При таком методе работы, благодаря высоким концентрациям бромистого алюминия, степень гидролиза сводится к минимуму, а малые количества $MeBr$, введенные в раствор, позволяют достигнуть больших разведений по отношению к бромиду щелочного металла. Расчет общей поляризации производился на исследуемый бромид щелочного металла. Молекулярный вес принимался равным теоретически вычисленному для $MeBr$. Бромистый алюминий учитывался как составная часть растворителя.

Результаты исследований системы $MeBr$ — $AlBr_3$ — бензол приведены в табл. 3.

В табл. 4 приведены дипольные моменты галогенидов щелочных металлов, определенные в системах $MeBr$ — $AlBr_3$ — бензол.

Как видно из данных табл. 2 и 4, дипольные моменты $LiBr.Al_2Br_6$ и $KBr.Al_2Br_6$, полученные непосредственными измерениями комплексных соединений, совпадают с дипольными моментами, найденными для тех же соединений из систем $MeBr$ — $AlBr_3$ в бензоле. Совпадение полученных результатов объясняется тем, что в обоих случаях измеряется дипольный момент комплексной молекулы бромистого алюминия и бромида щелочного металла, состоящий из суммы дипольного момента молекулы $MeBr$, момента связи между $MeBr$ и бромистым алюминием и дипольного момента бромистого алюминия, который для удвоенных молекул равен нулю.

Таблица 3

Система	C_2 (AlBr)	C_2 (MeBr)	d	ε	P_2
$LiBr - AlBr_3$	0	0	0,8785	2,2830	
	0,03739	0	0,9556	2,3710	123,8
		0,00117	0,9565	2,5043	1546
		0,00185	0,9570	2,5750	1475
		0,00283	0,9578	2,6910	1476
		0,00387	0,9586	2,8080	1440
		0,00501	0,9595	2,9386	1405
		0,00577	0,9601	3,0235	1375
		0,00663	0,9608	3,1147	1340
		0,00776	0,9617	3,2552	1323
	$P_\sim = 1570$				
$NaBr - AlBr_3$	0,03839	0	0,9577	2,3745	124,5
		0,00108	0,9587	2,5210	1836
		0,00172	0,9593	2,6102	1818
		0,00240	0,9599	2,6765	1648
		0,00299	0,9604	2,7567	1647
		0,00350	0,9610	2,8247	1632
		0,00387	0,9613	2,8798	1636
		0,00446	0,9616	2,9705	1645
	$P_\sim = 1875$				
$KBr - AlBr_3$	0,03431	0	0,9490	2,3662	126,3
		0,00046	0,9492	2,4315	1989
		0,00118	0,9502	2,5400	1992
		0,00173	0,9507	2,6150	1920
		0,00330	0,9524	2,8475	1845
		0,00378	0,9530	2,9082	1794
		0,00403	0,9533	2,9535	1805
	$P_\sim = 2000$				
$RbBr - AlBr_3$	0,034989	0	0,9504	2,3678	126,3
		0,00065	0,9513	2,4717	2202
		0,00258	0,9543	2,8028	2165
		0,00306	0,9550	2,8860	2130
		0,00341	0,9555	2,9455	2100
	$P_\sim = 2300$				
$CsBr - AlBr_3$	0,03348	0	0,9474	2,3642	126,2
		0,00110	0,9494	2,5560	2376
		0,00163	0,9503	2,6540	2366
	0,01543	0	0,9722	2,3910	124,0
		0,00068	0,9734	2,5125	2435
		0,00103	0,9740	2,5760	2398
	$P_\sim = 2400$				

Выше мы уже упоминали о том, что момент связи в комплексных соединениях бромистого алюминия с органическими веществами равен 5,2—5,6 D.

Остается ли момент связи в соединениях $MeBr.Al_2Br_6$ таким же, как и в случае органических соединений или имеет другое значение? Для выяснения этого вопроса воспользуемся рефрактометрическими исследо-

Таблица 4

№ по пор.	Соединение	$P_{\sim}$	P_{E+A}	P_0	μ
1	LiBr	1570	19,7	1550	8,5
2	NaBr	1875	20,0	1855	9.3
3	KBr	2000	25,1	1975	9,7
4	RbBr . . .	2300	27,3	2273	10,4
5	CsBr	2400	30,0	2370	10,6

ваниями комплексных соединений бромистого лития, натрия и калия с бромистым алюминием в бензоле [11]. Эти исследования показали, что наблюденная величина рефракции меньше суммы рефракции бромистого алюминия (измеренной в том же растворителе) и рефракции галогенида щелочного металла, вычисленной из ионов. Уменьшение рефракции составляет величину, в среднем равную 4,1 см³. Из этих данных следует, что связь аниона щелочного галогенида с бромистым алюминием в основном гомеополярна.

В работах ряда авторов [12] установлено, что момент гемеополярной связи, даже в случае неодинаковых атомов, равен или близок к нулю. Поэтому в соединениях $MeBr.Al_2Br_6$, где связь гомеополярна, момент связи между молекулой бромида щелочного металла и бромистым алюминием может быть принят равным нулю.

Если это заключение справедливо, то дипольные моменты комплексных соединений бромистого алюминия с бромидами щелочных металлов должны быть равны дипольным моментам бромидов щелочных металлов, входящих в состав комплексного соединения. Экспериментальная проверка последнего положения крайне затруднительна, так как галогениды щелочных металлов нерастворимы в бездипольных растворителях. Для подтверждения нашего вывода мы исследовали систему $JBr - AlBr_3$ в сероуглероде.

Иод в бромистом иоде является катионом. Бромистый иод образует с бромистым алюминием комплексные соединения $JBr.Al_2Br_6$ и $JBr.AlBr_3$ [13]. Физико-химические исследования систем $JBr - AlBr_3$ и $MeBr_3 - AlBr_3$ в чистом виде и в различных растворителях показали, что свойства системы $JBr - AlBr_3$ подобны свойствам систем $MeBr - AlBr_3$; поэтому мы считали, что по полярности системы $JBr - AlBr_3$ и JBr возможно до некоторой степени судить и о полярности системы $MeBr - AlBr_3$ и MeBr.

При определении дипольного момента JBr атомная и электронная поляризация p_{E+A} вычислялись из диэлектрической поляризации иода 16,3 [14], брома — 8,87 [15] и ионной рефракции брома и была принята равной 26,0 см³.

Таблица 5

Система $JBr - AlBr_3$ — сероуглерод

№ по пор.	C_2 ($AlBr_3$)	C_1 (JBr)	d	ε	p_2
1	0	0	1,2634	2,6400	
2	0,02650	0	1,3246	2,6755	92,7
3		0,00186	1,3286	2,6845	61
4		0,00389	1,3331	2,6943	60
5		0,00596	1,3377	2,7009	55

$P_{\sim} = 62$; $P_{E+A} = 26$; $P_0 = 36$; $\mu = 1,30$

Из табл. 5 видно, что дипольный момент JBr, определенный в присутствии бромистого алюминия, с которым он образует комплексное соединение $JBr.Al_2Br_6$, равен 1,30 D. Эта величина очень близка к дипольному моменту JBr, равному 1,21 D (по нашим измерениям в броме). Отсюда следует, что момент связи в комплексном соединении $JBr.Al_2Br_6$ между молекулами бромистого иода и бромистого алюминия близок к нулю.

Сопоставим найденные нами дипольные моменты с моментами щелочных галогенидов, определенными методом молекулярного пучка. Для дипольного момента бромистого калия в парообразном состоянии имеются следующие данные: $\mu = 10{,}8\ D$ [16], а с учетом поправки, внесенной в расчеты Фрезером $\mu = 9{,}07\ D$ [17]; для бромистого рубидия $\mu \approx 10\ D$ [18]. Если учесть, что точность метода молекулярного пучка, по мнению самих авторов, невелика и ошибка в определении момента достигает $\pm 10\%$, то найденные нами величины совпадают с полученными по методу молекулярного пучка.

В табл. 6 приведены для сравнения дипольные моменты бромидов щелочных металлов, определенные нами в системах $MeBr - Al_2Br_6$—бензол, и моменты бромидов щелочных металлов, вычисленные по формуле Борна и Гейзенберга из поляризуемости ионов [19].

Таблица 6

№ по пор.	Соединение	$\alpha^* 10^{24}$		Межатомные расстояния в Å	μ вычисленные по Борну и Гейзенбергу	μ экспер. комплекса $MeBr \cdot AlBr_3$
		Me^+	Br^-			
1	NaBr	0,19	5,02	2,64	8,9	9,3
2	KBr	0,89		2,94	10,3	9,7
3	RbBr	1,50		3,06	10,6	10,4
4	CsBr	2,59		3,14	10,4	10,6

* α — поляризуемость.

Поляризуемость ионов принята по Фаянсу [20], межатомные расстояния взяты для галогенидов щелочных металлов в парообразном состоянии [21]. Вычисленные дипольные моменты хорошо совпадают с опытными величинами. Расхождение между вычисленными и экспериментальными данными не превышает 5%, что легко может быть объяснено приближенностью формулы и ошибками опыта.

Таким образом, теоретический расчет дипольных моментов соединений MeBr по Борну и Гейзенбергу также подтверждает, что дипольный момент, найденный для соединения $MeBr.Al_2Br_6$, равен дипольному моменту MeBr и, следовательно, момент связи в комплексной молекуле между MeBr и бромистым алюминием равен нулю.

На основании этих исследований имеется возможность определить дипольные моменты бромидов и хлоридов одновалентных элементов, образующих комплексные соединения с бромистым алюминием, с применением для них в качестве своеобразного растворителя бромистого алюминия в каком-нибудь бездипольном индиферентном растворителе, например, в бензоле. Преимущества предлагаемого метода будут еще очевиднее, если учесть, что непосредственное определение моментов галогенидов металлов 1-й группы Менделеевской таблицы методом молекулярного пучка представляет большие трудности (расхождения между величинами разных исследователей колеблятся от 10 до 40%), а определение в бездипольных растворителях невозможно, так как галогениды металлов 1-й группы в них нерастворимы.

Выводы

1. Определены дипольные моменты комплексных соединений бромистого алюминия с бромидами аммония, лития, натрия, калия, рубидия, цезия и иода.

2. Сопоставление дипольных моментов комплексных соединений бромистого алюминия с бромидами щелочных металлов, определенных экспериментально, с моментами бромидов тех же металлов, определенных методом молекулярного пучка и вычисленных по Борну и Гейзенбергу из поляризуемости ионов, показало, что момент связи в комплексных соединениях между молекулой бромистого алюминия и бромидом щелочного галогенида близок к нулю.

3. Предложен способ определения дипольных моментов галогенидов одновалентных элементов с применением для них в качестве растворителя бромистого алюминия в бездипольном индиферентном растворителе.

Академия Наук УССР
Киев
Институт общей неорганической химии

Поступила
8.I.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Плотников, И. А. Шека, З. А. Янкелевич, ЖОХ, **9**, 868, 1939.
2. И. А. Шека, ЖФХ 16, 99, 1942; W. Nespital, Z. f. phys. Chem., **16**, 153, 1932.
3. K. A. Iensen, Z. anog. u. allg. Chemie **225**, 97. 1935; **229**, 225, 1936.
4. М. М. Якшин, Известия сектора платины и других благородных металлов, вып. 22, 250, 1948.
5. И. А. Шека, Зап. Інст. Хімії АН УРСР, **7**, 57, 1940.
6. Errera, Z. f. Elektroch., **36**, 818, 1940.
7. В. А. Избеков, Z. anorg. u allg. Chemie, **143**, 80, 1925; J. Kendall, E. Grittenden a. H. Miller, J. Am. Chem. Soc., **45**, 963, 1923.
8. В. А. Плотников, Е. Я. Горенбейн, ЖОХ, **5**, 1108, 1935; В. О. Плотников, В. І. Міхайловська, Зап. Інст. Хімії, **4**, 122, 1937.
9. З. А. Янкелевич, И. А. Шека, ЖОХ, **9**, 880, 1939.
10. Е. Я. Горенбейн, Зап. Інст. Хімії **9**, 37, 1947.
11. З. А. Шека, И. А. Шека, Журн. физ. хим.
12. М. Е. Дяткина, Журн. физ. хим., **14**, 1589, 1940.
13. Я. А. Фиалков, Успехи химии, **15**, 485, 1946; Дослідження в галузі комплексных сполук галогенідів алюмінію і поліґалогенідів, стр. 56, Київ, 1947.
14. С. Кафтанов, В. Васильев, Я. Сыркин, Acta physicochimica URSS, **7**, 75, 1937.
15. K. F. Luft, Z. Physik, **84**, 767, 1933.
16. W. Rodebush, L. Murray, a. M. Bixler, J. Chem. Phys., **4**, 372, 536, 1936.
17. G. Fraser a. J. Huges, J. Chem. Phys., **4**, 730, 1936.
18. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, 129 стр., Госхимиздат, 1946.
19. M. Born u. P. Heisenberg, Z. Physik, **23**, 401, 1924.
20. K. Fajans, Z. phys. Chemie, **24**, 118, 1934.
21. В. Н. Кондратьев, Структура атомов и молекул, 156 стр., Изд. АН СССР, 1946.

ВЛИЯНИЕ ДИЭТИЛПЕРЕКИСИ НА РАСПАД НОРМАЛЬНОГО БУТАНА

З. К. Майзус, В. Г. Маркович и М. Б. Нейман

Изучался распад бутана с добавками диэтилперекиси статическим методом при давлениях 100 и 200 мм и динамическим методом при атмосферном давлении в области температуры 350—530° С.

Показано, что добавка диэтилперекиси в количестве 3% не вызывает ускорения распада бутана.

В последние годы стали подвергаться ревизии данные о кинетике и механизме термического распада углеводородов, полученные в результате более ранних исследований. Установленный различными авторами [1, 2, 3, 4] мономолекулярный характер реакций распада при более тщательной постановке эксперимента не подтвердился. Оказалось, что мономолекулярная константа скорости реакции падает с глубиной распада. Ряд авторов (Динцес, Фрост, Пиз и др.) пришел к выводу, что при крекинге мы имеем дело с реакциями, тормозящимися продуктами распада. Часть из них (Динцес, Фрост, Кюхлер) считает наиболее вероятным цепной механизм термического распада углеводородов через радикалы согласно теории Райса [5]. Однако наиболее существенное доказательство цепного механизма — ускорение и торможение реакций распада весьма малыми добавками некоторых веществ до настоящего времени — твердо не установлено. В литературе имеется ряд фактов ускорения и замедления реакций распада различными добавками. Фрей [6] сообщил, что добавка 1% диметилртути к н.бутану вызывает его распад в условиях, когда чистый углеводород не реагирует.

Сикмен и Райс [7] указывают, что распад азометана при 300° инициирует реакции распада изобутана, уксусного и кротонового альдегида, но не влияет на распад этана и пропана. Применявшиеся ими концентрации азометана составляли от 10 до 30%.

Геккерт и Мек [8] отмечают, что н.бутан и изопентан в присутствии окиси этилена распадаются с большей скоростью, чем чистые газы. Экольс и Пиз [9] подтвердили наблюдение Геккерта и отметили ускоряющее действие окиси этилена на распад пропана и изобутана. По их данным указанные углеводороды крекируются в присутствии окиси этилена в тех условиях, когда скорость нормального распада ничтожна. Содержание окиси этилена в смеси изменялось от 11 до 30%. Все приведенные данные публиковались авторами в виде предварительных сообщений и в большинстве своем не сопровождались цифровым материалом. Кроме того, в некоторых случаях имеются противоречивые данные. Так, Динцес и Фрост [10] показали, что добавка диметилртути и тетраметилсвинца не ускоряет распада этана.

Более документальный материал приводится по задержке реакций распада. Ряд авторов отмечает задерживающее действие NO на распад углеводородов; Экольс и Пиз [11] — на распад н.бутана, Хоббс и Гиншельвуд [13] — на распад метана, этана, пропана и гексана, Стэвли [12], Стэвли и Гиншельвуд [14], Кюхлер и Тейле [15] — на распад этана, Франк-Каменецкий [16] — на полимеризацию ацетилена.

Недавно появилась обзорная работа Гольданского [29], посвященная действию NO на ряд органических реакций, в которой предлагается механизм торможения.

Много данных приводится по задержке реакций распада пропиленом. Райс и Полли [17] нашли, что пропилен, начиная от концентрации в 5%, задерживает распад пропана, бутана, ацетальдегида, ацетона, метилового эфира и окиси этилена. Задерживающее влияние пропилена на распад н. бутана проверялось Экольсом и Пизом [11]. Динцес и Фрост [18] отмечали задержку распада этана и бутана, вызываемую добавлением пропилена. В случае распада этана ими обнаружено задерживающее влияние продуктов распада при введении последних в реакционную смесь. Однако во всех случаях задержки реакций распада применялись довольно большие проценты добавок и, кроме того, во многих случаях действие их было кратковременным.

Совершенно невыясненным для реакций крекинга остается другой, весьма характерный признак цепных реакций — существование индукционного периода. По данным Фроста с сотрудниками константа скорости реакции распада этана в зависимости от времени в начальном периоде растет до максимальной величины, а затем по мере увеличения глубины реакций падает.

Это начальный рост константы дает косвенное указание на наличие индукционного периода.

Нашей задачей было получение нового материала по влиянию некоторых добавок на распад углеводородов, в частности н. бутана. Последний, состоя из сравнительно простых молекул, является удобным объектом с точки зрения анализа продуктов и в то же время позволяет изучить типичные реакции распада углеводородов.

В качестве добавки, предположительно инъицирующей распад, была выбрана диэтилперекись. Влияние перекиси на распад углеводородов никем не изучалось. Можно было ожидать, что перекись, подвергаясь в условиях крекинга взрывному распаду, будет давать значительное количество активных центров, могущих вызвать заметный распад углеводорода, если последний происходит по цепному механизму.

Методика работы

Опыты по распаду бутана проводились в статической и струйной установке. Основная масса кинетических опытов с чистым бутаном и с примесями проведена в статической методике. В струйной установке проделаны опыты с добавкой перекиси, сопровождавшиеся анализами продуктов. Схема статической установки изображена на рис. 1.

Реакционный сосуд из кварца, диаметром 4—5 см и емкостью 150 мл, помещался в печь с постоянной температурной площадкой. Температура измерялась никель-нихромовой термопарой, колебания ее не превышали $\pm 1°$.

Ректификованный на аппарате Подбельняка бутан вводился в ловушку *10* и освобождался от воздуха откачкой в вакууме при низкой температуре. Очищенный бутан хранился в колбах *7* и *8*. Смесь бутана с перекисью составлялась в колбе *9* по давлению, замеряемому ртутным манометром.

Реакция наблюдалась по приросту давления с помощью мембранного манометра. В начальном периоде реакции (первые 20 сек.) показания мембранного манометра контролировались ртутным. Чувствительность мембранного манометра была в четыре раза больше чувствительности ртутного. Ввиду некоторых особенностей изучавшейся реакции (большой начальной скорости) пришлось несколько изменить обычную методику работы. Так как реакция начиналась сразу при впуске, причем происходил обратный толчок из реакционного сосуда в перепускную колбу, то для правильного определения давления в первый момент реакции необходимо было дать ему выровняться. Поэтому кран от перепускной колбы в сосуд оставался открытым в течение 20 сек. (пока успокаивались колебания ртутного манометра).

В найденную по манометру величину прироста давления вводилась поправка на вредный (холодный) объем по формуле

$$\Delta P_{\text{ист.}} = \Delta P_{\text{набл.}} \frac{v_{\text{с}} T_{\text{к}} + v_{\text{вр}} T_{\text{р}}}{v_{\text{с}} T_{\text{к}}}$$

где $v_{\text{вр}}$ и $v_{\text{с}}$ — объемы реакционного сосуда и перепускной колбы с соединительными трубками, а $T_{\text{р}}$ и $T_{\text{к}}$ — температуры сосуда и колбы.

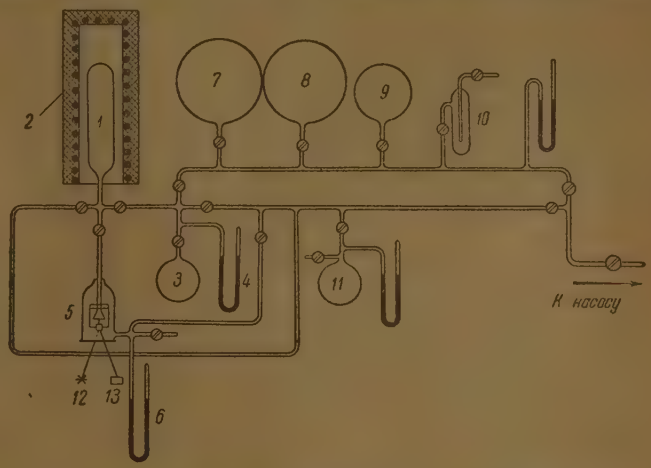


Рис. 1. Схема статической установки. *1* — кварцевый сосуд; *2* — печь; *3* — перепускная колба; *4* — ртутный манометр для наблюдения реакции; *5* — мембранный манометр для наблюдения реакции; *6* — ртутный манометр для измерения противодавления; *7* и *8* — колбы для чистого бутана; *9* — колба для смеси; *10* — ловушка для ввода бутана; *11* — колба для продуктов реакции; *12* — осветитель. *13* — шкала к мембранному манометру

Объем перепускной колбы брался по возможности небольшим, чтобы уменьшить поправку на вредное пространство.

Начальное давление опыта находилось вычислением по перепускным коэффициентам между колбой (*3*) и сосудом. Последние находились по перепуску воздуха при соответствующих температурах как среднее из многократных определений.

Вся установка откачивалась форвакуумным и ртутным насосами до давлений 10^{-4}—10^{-5} мм. Продукты реакции после опыта перепускались в колбу *11*, откуда могли быть взяты на анализ.

Воспроизводимость результатов при условии откачки бутана из перепускной колбы после каждого опыта была достаточно хорошей. Наибольшие расхождения наблюдались в начальном скачке давления (ΔP за первую минуту) и составляли в среднем около 15%.

Струйная установка изображена на рис. 2. Бутан пропускался из баллона через газовый счетчик и барботер в реакционную трубку из дюрабакса. Продукты реакции и неразложенный бутан поступали непосредственно в аппарат Подбельника на ректификацию. Реакционная трубка помещалась в печь с постоянной температурной площадкой. Колебания температуры были около 0,5°. В опытах с добавкой перекиси в барботер наливался приблизительно 1,5%-раствор диэтилперекиси в этиленгликоле *. Барботер помещался в термостат с температурой

* Этиленгликоль взят как растворитель с низкой упругостью пара. Растворимость перекиси в нем порядка нескольких процентов.

10°С. Содержание перекиси в парах определялось до и после опыта выдуванием определенным объемом воздуха, пропускаемым через раствор с такой же скоростью, как бутан в опыте. Перекись улавливалась в ловушке, охлаждаемой жидким воздухом, и анализировалась химическим и полярографическим методом. Для вычисления процента перекиси в бутане бралось среднее из обоих определений, обычно отличавшихся не больше чем на 20%. Количество раствора, взятого в барботер, было достаточно велико, чтобы концентрация перекиси в нем существенно не менялась в течение опыта. Воздух из прибора перед опытом вытеснялся азотом. Количество пропущенного за опыт бутана определялось по разности веса баллона до и после опыта с точностью до 0,5%. Продукты реакции ректификовались на три фракции и анализировались обычным способом. Баланс опыта сводился по весу с точностью до 0,5%. В опытах с добавкой перекиси вводилась специально найденная поправка на растворимость бутана в гликоле. Процент разложенного бутана определялся по оставшемуся бутану и по продуктам распада. Обе цифры сходились обычно хорошо.

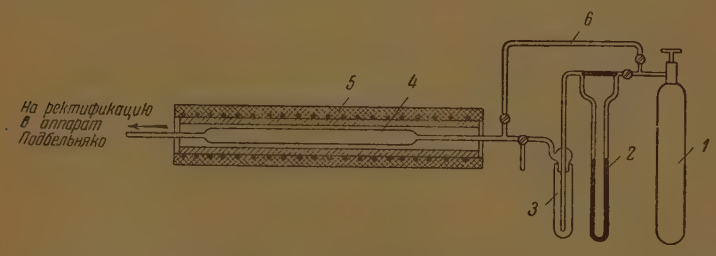


Рис. 2. Схема струйной установки. *1* — баллон с азотом; *2* — капиллярный флюометр для бутана; *3* — барботер с раствором перекиси в гликоле; *4* — реакционный сосуд; *5* — печь; *6* — боковая линия для продувания системы азотом

Бутан для опытов получался очисткой технического бутана серной кислотой и ректификовался на приборе Подбельняка с отбором фракции, кипящей при 0°. Чистота бутана проверялась по упругости пара.

Диэтилперекись готовилась по Байеру и Виллигеру [19]. Употреблялись два образца перекиси с содержанием последней 75 и 90%. Остаток приходился на этиловый эфир.

Результаты эксперимента

Влияние диэтилперекиси на распад бутана изучалось в статической установке при 100 и 200 мм и температурах 352, 403 и 461°С. При этих температурах распад бутана или не происходит или идет с очень малой скоростью. Если перекись индуцирует распад бутана, то в этих условиях ее влияние легче было бы наблюдать. Кроме того, на струйной установке исследовано влияние перекиси при более высоких температурах и атмосферном давлении, где распад бутана идет с заметной скоростью. Содержание перекиси в бутане составляло 3% на чистую перекись (или 3 и 6 мм парциального давления перекиси). В опытах в струе содержание перекиси менялось от 1,4 до 3,4%.

Предварительными опытами был изучен распад чистого бутана при 100 и 200 мм и соответствующих температурах и распад чистой перекиси в тех же условиях при давлении 3 и 6 мм. Распад н. бутана при 352 и 403° и давлении порядка 250 мм должен протекать по литературным данным [20, 21] с ничтожной скоростью. Время 10%-ного распада, вычисленное из констант скорости реакций, экстраполированных к 403°, равно 129 час. В исследованном интервале времени (около 1 часа) реакция

практически не должна итти. Однако нами при всех исследованных температурах (от 300 до 500°) наблюдалась очень большая начальная скорость реакции, выражающаяся скачком давления выше P начального и составлявшая для различных температур от 4 до 10 мм за первую минуту. Этот скачок давления наблюдался в момент впуска бутана в реакционный сосуд и происходил в десятые доли секунды, что ясно видно из опытов, проведенных с фоторегистром (рис. 3). Скорость реакции при температуре 460° и выше быстро падает в первые несколько минут (обычно 2—4) до некоторой постоянной величины, сохраняющейся в течение промежутка времени, отвечающего 5—20 % распада (рис. 4). При температурах 300—400° начальный скачок давления также наблюдался, но затем скорость падала до нуля, и устанавливалось постоянное давление в течение всего наблюдаемого времени.

Большую начальную скорость распада бутана отмечают также Пиз и Экольс [20] и Райс [22].

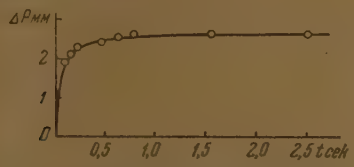


Рис. 3. Начальный период реакции распада бутана при температуре 403° и давлении 100 мм

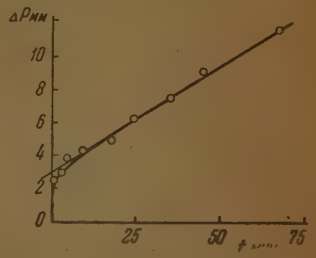


Рис. 4. Распад бутана при температуре 461° и давлении 200 мм. Определение поправки на индуцированную реакцию

Нам кажется, что эта ненормально высокая начальная скорость вызвана наличием ничтожных примесей в бутане. Такой примесью, имевшейся, вероятно, в бутане, с которым работали до сих пор все исследователи, может быть кислород. Известно, что от следов воздуха в газах очень трудно избавиться, а никакой специальной химической очистке бутан в указанных работах не подвергался. Опыты Райса [22] и наши собственные показывают чрезвычайно сильное ускоряющее действие небольших добавок кислорода (порядка сотых долей процента). Непосредственным анализом по Мукдену [23] в бутане, с которым мы работали, было найдено 0,015 % кислорода. Таким образом, наблюдавшийся нами начальный скачок давления может быть обязан присутствию кислорода.

Суждение о влиянии перекиси на распад бутана производилось по двум факторам: во-первых, по изменению величины начальной скорости реакции (ΔP за первую минуту) и, во-вторых, по постоянной скорости, устанавливающейся через некоторое время. При этом необходимо принимать во внимание прирост давления, вызываемый распадом перекиси. При указанных выше температурах предел воспламенения диэтилперекиси лежит значительно ниже применявшихся нами давлений. Предел взрыва по данным Неймана [24]—4,5 мм при 270° и диаметре сосуда 2 см, по данным Эгертона [25]—1,4 мм при 240° в сосуде диаметром 4,5 см. Таким образом перекись претерпевала при впуске в сосуд мгновенный взрывной распад.

По данным Эгертона взрывной распад перекиси происходит по следующему уравнению:

$$C_2H_5OOC_2H_5 = 2CHOH + C_2H_6.$$

Конечные продукты распада: CO_2 (5 %), CO (55 %), CH_4 (19 %), C_2H_6 (19 %).

Увеличение давления при взрывном распаде составляет 280 % от начального давления.

В присутствии бутана перекись может разлагаться иначе. Известно, например, что разбавление азотом понижает взрывные пределы перекиси [26]. Для проверки были проведены опыты распада перекиси в присутствии азота при 100 и 200 мм общего давления и при том же парциальном давлении перекиси. Оказалось, что перекись с азотом распадается с большим приростом давления, чем чистая перекись.

Таблица 1

Влияние разбавления инертным газом на распад диэтилперекиси

Содержание азота в смеси 96%. Содержание чистой перекиси 3%

Состав исходной смеси	ΔP за первую минуту в мм при начальном давлении перекиси	
	3 мм	6 мм
Температура 352°		
Чистая перекись	2,1	4,5
Перекись с азотом	4,0	8,0
Температура 403°		
Чистая перекись	2,[illegible]	4,5
Перекись с азотом	5,0	8,2
Температура 461°		
Чистая перекись	2,1	5,0
Перекись с азотом	4,2	9,0

Прирост давления для перекиси, разбавленной азотом, в два раза больше, чем для чистой перекиси, однако достигаемое при этом увеличение давления по сравнению с начальным меньше, чем в случае взрывного распада перекиси. Для суждения о влиянии перекиси на распад бутана необходимо принимать во внимание иной характер распада перекиси в присутствии постороннего газа. Для вычисления скорости распада бутана в присутствии перекиси необходимо из скорости распада с перекисью вычитать скорость распада перекиси в азоте. Разница должна приходиться на бутан. Полученные цифры сравнивались со скоростью распада чистого бутана в тех же условиях.

Оказалось, что как начальная скорость (ΔP за первую минуту), так и постоянная скорость, вычисленные по разности и определенные для чистого бутана, одинаковы в пределах погрешности опыта (рис. 5, 6, 7). Аналогичные результаты получены при 200 мм общего давления (см. табл. 3 и рис. 8, 9 и 10).

Одинаковый наклон кривых прироста давления со временем как в случае чистого бутана, так и с добавкой перекиси показывает наглядно отсутствие влияния последней на распад бутана. Окончательное доказательство отсутствия влияния перекиси получено в опытах на струйной установке, где распад бутана определялся не по суммарному изменению давления, а непосредственными анализами (табл. 4).

В случае чистого бутана и бутана с добавкой перекиси получается в пределах погрешности опыта одинаковый процент распада. Константы

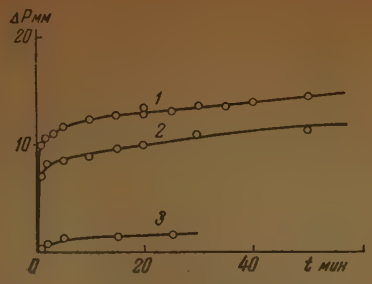


Рис. 5. Влияние диэтилперекиси на распад бутана при температуре 352° и давлении 100 мм. *1* — бутан с 3% диэтилперекиси; *2* — азот с 3% диэтилперекиси; *3* — чистый бутан

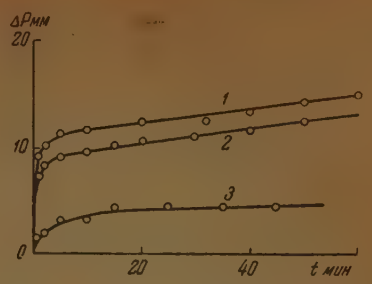


Рис. 6. Влияние диэтилперекиси на распад бутана при температуре 403° и давлении 100 мм. *1* — бутан с 3% диэтилперекиси; *2* — азот с 3% диэтилперекиси; *3* — чистый бутан

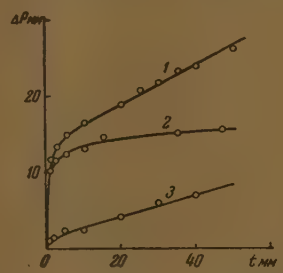


Рис. 7. Влияние диэтилперекиси на распад бутана при температуре 461° и давлении 100 мм. *1* — бутан с 3% диэтилперекиси; *3* — чистый бутан

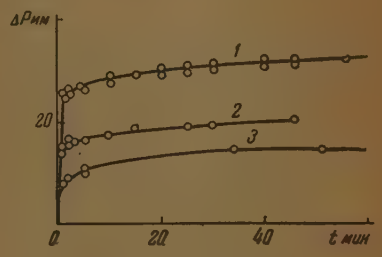


Рис. 8. Влияние диэтилперекиси на распад бутана при температуре 352° и давлении 200 мм. *1* — бутан с 3% диэтилперекиси; *2* — азот с 3% диэтилперекиси; *3* — чистый бутан

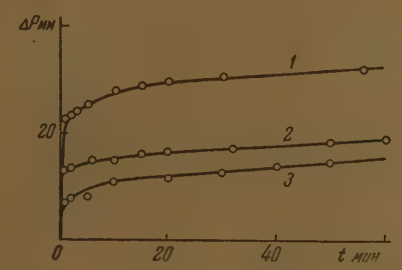


Рис. 9. Влияние диэтилперекиси на распад бутана при температуре 403° и давлении 200 мм. *1* — бутан с 3% диэтилперекиси; *2* — азот с 3% диэтилперекиси; *3* — чистый бутан

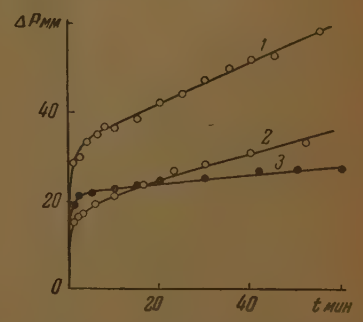


Рис. 10. Влияние диэтилперекиси на распад бутана при температуре 461° и давлении 200 мм. *1* — бутан с 3% диэтилперекиси; *2*—азот с 3% диэтилперекиси; *3*— чистый бутан

скорости реакции, вычисленные по мономолекулярному закону, также близки между собой.

Полученный нами отрицательный результат при изучении влияния диэтилперекиси на распад н. бутана является несколько неожиданным.

Таблица 2

Влияние перекиси этана на распад н. бутана

$P_{общ.} = 100$ мм, $P_{пер.} = 3$ мм

№ опытов	Состав исходной смеси	ΔP за первую мин., мм	Среднее ΔP за первую мин., мм	Постоянная скорость мм/мин
	Температура 352°			
70	Бутан с 3% $(C_2H_5O)_2$	9,9	9,9	0,06
85	» »	9,9	—	
67	Азот с 3% $(C_2H_5O)_2$	8,5	—	
84	» »	7,4	7,9	0,05
	Разница, приходящаяся на бутан	—	2,0	0,01
107	Чистый бутан	1,5	—	0,02
	Температура 403°			
64	Бутан с 3% $(C_2H_5O)_2$	8,9	9,3	0,07
83	» »	9,7		
71	Азот с 3% $(C_2H_5O)_2$	7,2	7,8	0,07
82	» »	7,5		
	Разница, приходящаяся на бутан	—	2,0	0,0
108	Чистый бутан	1,7	1,7	0,01
	Температура 461°			
73	Бутан с 3% $(C_2H_5O)_2$	11,5	11,6	0,27
80	» »	11,8		
77	Азот с 3% $(C_2H_5O)_2$	10,6	10,3	0,04
79	» »	10,1		
	Разница, приходящаяся на бутан	—	1,3	0,23
106	Чистый бутан	1,1	1,1	0,13

Таблица 3

Влияние перекиси этана на распад н. бутана

$P_{общ.} = 200$ мм, $P_{пер.} = 6$ мм

№ опытов	Состав исходной смеси	ΔP за первую мин., мм	Среднее ΔP за первую мин., мм	Постоянная скорость мм/мин
	Температура 352°			
43	Бутан с 3% $(C_2H_5O)_2$	24,7	24,9	0,10
44	» »	25,1		
58	Азот с 3% $(C_2H_5O)_2$	15,0	14,6	0,08
59	» »	14,3		
	Разность, приходящаяся на бутан	—	10,3	0,02
	Чистый бутан	8,2	8,1	0,05
98	» »	8,0		
99				
	Температура 403°			
46	Бутан с 3% $(C_2H_5O)_2$	22,8	22,8	0,06
60	Азот с 3% $(C_2H_5O)_2$	13,7	12,8	0,06
61	» »	12,0		
	Разность, приходящаяся на бутан	—	10,0	0
90	Чистый бутан	8,0	8,2	0,0
91	» »	8,5		
	Температура 461°			
47	Бутан с 3% $(C_2H_5O)_2$	28,7	28,7	0,44
62	Азот с 3% $(C_2H_5O)_2$	15,9	15,6	0,10
63	» »	15,4		
	Разность, приходящаяся на бутан	—	13,1	0,34
101	Чистый бутан	14,5	15,2	0,30
103	» »	15,9		

Таблица 4

Влияние перекиси этила на распад н. бутана. Струйная установка при атмосферном давлении

№ опытов	Объемный % диэтилперекиси в смеси	T °C	Время контакта в мин.	% распада		$K \cdot 10^3$ мин.$^{-1}$ (по средн. % распада)
				по бутану	по продуктам распада	
5	0	500	3,6	3,4	3,4	0,96
7	0	500	4,2	3,0	2,8	0,75
8	1,4	500	3,7	2,5	3,5	0,87
9	3,4	500	4,3	3,3	—	0,81
6	0	529	3,2	8,6	8,0	2,76
10	2,7	529	3,0	8,7	7,3	2,76
11	2,4	529	3,5	10,0	9,7	3,02

Как известно из работ Неймана с сотрудниками [24, 26, 27], а также Эгертона [25], добавка перекиси, и в частности диэтилперекиси, оказывает весьма сильное действие как на холоднопламенное, так и на медленное окисление углеводородов, сокращая и даже совершенно элиминируя индукционный период и увеличивая скорость реакции.

Конечно, между реакциями окисления и термического распада углеводородов имеется весьма существенная разница. Первые, как известно, являются типичными цепными реакциями, обладающими всеми необходимыми признаками таких реакций: наличием индукционного периода, верхним и нижним пределами воспламенения, сильным ускоряющим и задерживающим влиянием ничтожных количеств примеси и т. д. Механизм реакций термического распада пока окончательно не установлен. Однако на основании имеющегося в литературе материала можно предполагать, что эта реакция характеризуется весьма короткими цепями.

Сильное ускоряющее действие кислорода [30], образующего при малых добавках (0,01%) цепи длиной до нескольких сот молекул, как будто противоречит этому взгляду. Однако в последнем случае мы имеем дело с реакцией окисления, происходящей при огромном избытке углеводорода. Образующийся промежуточный продукт окисления при столкновении с исходной молекулой углеводорода может распадаться с образованием продуктов распада углеводорода и с регенерацией активного центра. Последний, таким образом, может вовлечь в реакцию много молекул углеводорода.

Отсутствие влияния перекиси на распад углеводорода можно было бы объяснить тем, что она, подвергаясь в изучаемых условиях мгновенному распаду, не выделяет при этом свободного кислорода. Таким образом, распад перекиси не может привести к образованию промежуточного нестойкого соединения с исходной молекулой углеводорода, способного регенерировать активный центр. Продукты распада перекиси, очевидно, быстро переходят в конечные соединения, теряя свою энергию на стенке или при соударениях с исходной молекулой. Однако энергия их, очевидно, недостаточна для активации молекул углеводорода, так как энергия активации последних значительно больше энергии активации распада перекиси (60 вместо 25 кал/моль).

В литературе имеются аналогичные факты значительно большего влияния свободного кислорода по сравнению с перекисью. Так, на реакцию присоединения HBr к непредельным соединениям кислород действует гораздо сильнее, чем перекись [21].

Выводы

1. Показано отсутствие влияния диэтилперекиси на распад н. бутана в области температур 352—500° при давлениях 100—200 и 760 мм.

2. Показано, что в присутствии инертного газа диэтилперекись распадается с большим приростом давления по сравнению с чистой перекисью.

Академия Наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
31.I.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. R. N. Pease, J. Am. Chem. Soc., **50**, 1779, 1928.
2. Ch. D. Hurd a. L. U. Spence, ibid., **51**, 3353, 1929.
3. R. N. Pease a. E. S. Durgan, ibid., **52**, 1262, 1930.
4. А. И. Динцес и А. В. Фрост, ЖОХ, **3**, 747, 1933.
5. F. O. Rice, J. Am. Ch. Soc., **53**, 1959, 1931; **54**, 3629, 1932.
6. F. E. Frey, Ind. Eng. Ch., **26**, 198, 1934.
7. D. Sickman a. F. O. Rice, J. Ch. Phys., **4**, 608, 1936.
8. W. Heckert a. E. Mack, J. Am. Ch. Soc., **51**, 2706, 1929.
9. L. Echols a. R. Pease, ibid., **58**, 1317, 1936.
10. А. В. Фрост, Успехи хим., **8**, 956, 1939.
11. L. Echols a. R. Pease, J. Am. Ch. Soc., **61**, 1024, 1939.
12. L. Stavely. Proc. Roy. Soc., (A) **162**, 557, 1937.
13. J. E. Hobbs u. C. N. Hinshelwood, ibid., **A 167**, 439, 1938.
14. L. A. Stavely a. C. N. Hinshelwood, Trans. Far. Soc., **35**, 845 1939.
15. L. Kuchler u. H. Theile, Z. phys. Chem., **42**, 359, 1939.
16. Д. А. Франк-Каменецкий, Журн. физ. хим., **18**, 139, 1945.
17. F. O. Rice, O. L. Polly, J. Ch. Phys., **6**, 273, 1939.
18. А. И. Динцес и А. В. Фрост, ДАН, **3**, 7, 510, 1934; А. И. Динцес, Д. А. Квятковский, А. Д. Степухович, А. В. Фрост, ЖОХ, **7**, 1754, 1937; А. И. Динцес, А. В. Фрост, Бюлл. ГИВД, № 4, 2, 1934.
19. A. Bayer u. R. Willinger, Ber., **33**, 3387, 1900.
20. L. S. Echols a. R. N. Pease, J. Am. Ch. Soc., **61**, 208, 1939.
21. E. W. R. Steacie u. I. E. Puddington, Can. J. Research, **16**, B, 176, 1938
22. F. O. Rice a. O. L. Polly, Trans. Far. Soc., **35**, 850, 1939.
23. М. П. Корш, Зав. лабор., **5**, 1263, 1936.
24. М. Б. Нейман и П. М. Тутакин, Изв. АН, сер. хим., 337, 1938;
25. E. Y. Harris u. A. C. Egerton, Proc. Roy. Soc., **A 168**, 1, 1938; E. Y. Harris, Proc. Roy. Soc., **A 175**, 254, 1940.
26. Э. И. Блат, М. Б. Нейман и М. И. Гербер, Журн. физ. хим., **10**, 273, 1938.
27. М. Б. Нейман, А. А. Добринская и В. И. Гнюбкин, Механизм образования холодного пламени бутана, Изд. унив. им. Зелинского, Москва, 1940.
28. F. O. Mayo a. C. Walling, Chem. Reviews, **27**, 351, 1940.
29. В. И. Гольданский, Усп. хим., **15**, 63, 1946.
30. З. К. Майзус, В. Г. Маркович и М. Б. Нейман, ДАН, 66, 1121, 1949.

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ЛИТИЯ С ПАРАМИ ХЛОРИСТОГО ЭТИЛА

В. А. Шушунов и А. П. Ауров

В более ранних исследованиях кинетики синтеза металлоорганических соединений из галоидалкилов и сплавов [1, 2] было показано, что это реакции топохимические. В цитированных работах был обнаружен ряд характерных особенностей процесса, наличие которых мы предполагали также у реакций металлов с галоидалкилами. Для проверки этих предположений мы провели исследования кинетики реакций лития и магния с галоидалкилами, а также калия с окисью углерода. Настоящая работа посвящена изучению кинетики реакции лития с парами хлористого этила.

1. Методика эксперимента

а) Приготовление и очистка веществ. Использованный нами литий был отечественного производства, по данным спектрохимического анализа он содержал 0,1% калия.

Хлористый этил был получен обычным способом из этилового спирта. После тщательной сушки он хранился в запаянных ампулах.

Кислород был получен при термическом разложении $KMnO_4$ и сушился при пропускании через две последовательно соединенные ловушки, охлаждаемые жидким воздухом.

б) Установка и порядок проведения опыта. Для исследования кинетики реакции металлов с парами галоидалкилов мы пользовались установкой, схематически изображенной на рис. 1.

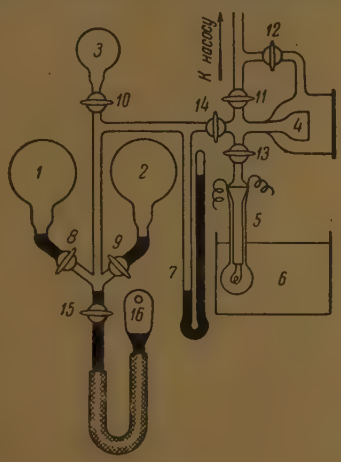


Рис. 1 Вакуумная установка. *1* и *2* — колбы для газов и паров жидкостей, *3* — смеситель, *4* — мембранный манометр, *5* — реакционный сосуд, *6* — термостат, *7* — ртутный манометр, *8—15* — краны, *16*— сосуд для ртутного затвора

Наиболее ответственной частью установки является реакционный сосудик, изображенный отдельно на рис. 2.

Он представляет собой стеклянную трубку диаметром 10 мм и длиной 14 см. Один его конец имеет шлиф, а другой раздут в виде шарика. Эта

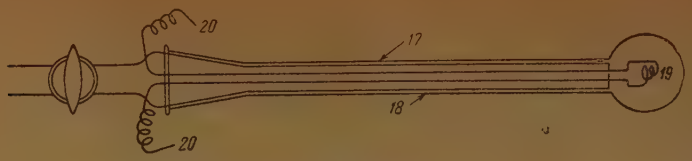


Рис. 2. Реакционный сосуд

трубка с помощью шлифа соединяется с пробкой, переходящей в цилиндр *18*. В цилиндр впаяны две металлические проволоки *20*, соединенные между собой вольфрамовой спиралью *19*. Объем шарика равен 4 см³.

Создав высокий вакуум во всей системе при закрытом кране *13* и отделив трубку реакционного сосуда *17* от установки, металлический шарик диаметром в 2,5 мм помещался на спираль *19*. После этого трубка реакционного сосуда *17* с помощью шлифа присоединялась вновь к установке и из нее через кран *13* быстро откачивался воздух также до высокого вакуума. Пропуская электрический ток соответствующей мощности через вольфрамовую спираль *19*, металл перегонялся на стенки шарика, помещенного в термостат с водой комнатной температуры. Одновременно с этим из колбы *1* при закрытом кране *14* набирался галоидалкил до определенного давления. По окончании перегонки металла шарик и часть трубки реакционного сосуда погружались в жидкость термостата с заданной температурой. Закрыв краны *11* и *13*, галоидалкил вплескивался в перепускной сосуд через кран *14*, который закрывался сразу же после этой операции. При этом давление падало только на 30%, так как объем пропускного сосуда, состоящего из трубок между кранами *11*, *13* и *14*, был равен всего 15 см³.

Наконец, открывался кран *13* и одновременно с этим включался секундомер. Этот момент мы считали за начало реакции.

Реакция синтеза металлоорганических соединений сопровождается падением давления паров галоидалкила. Мы воспользовались этим, чтобы следить за скоростью реакции по мембранному манометру *4*.

Следует отметить, что с течением времени наблюдалось растворение галоидалкила замазкой кранов и шлифов, что сопровождалось также падением давления. Это поглощение, однако, при наших условиях проведения опытов было небольшим и оно учитывалось во всех случаях.

По окончании опыта непрореагировавший галоидалкил откачивался и при закрытом кране *13* трубка реакционного сосуда вновь отделялась от вакуумной установки. После тщательного ее промывания сначала соляной кислотой, потом водой, и, наконец, ацетоном новый опыт проводился в той же последовательности.

2. Результаты эксперимента

а) Характер кинетических кривых. Реакция лития с хлористым этилом может быть выражена уравнением:

$$2Li + C_2H_5Cl = LiC_2H_5 + LiCl.$$

Литийэтил представляет собой кристаллическое вещество, весьма неустойчивое по отношению к кислороду, воде и целому ряду других химических соединений. Он малоустойчив и к нагреванию, но все же может быть перегнан в вакууме.

Для идентификации продукта реакции лития с парами хлористого этила, мы провели реакцию обычным порядком при $T = 15°C$ до возможно большей глубины. После удаления избытка галоидалкила шарик

и часть трубки реакционного сосуда были погружены в нагретое до 120°С минеральное масло. Через некоторое время на холодной части трубки реакционного сосуда начал конденсироваться литийэтил, который быстро кристаллизовался в форме бесцветных табличек. Температура плавления этих кристаллов равна 95°С, что полностью согласуется с литературными данными [3].

Уже первые наши опыты показали, что литий энергично реагирует с парами хлористого этила даже при низких давлениях и комнатной температуре. На рис. 3 показано, как падает давление C_2H_5Cl со временем. Из рисунка видно, что реакция несомненно протекает с периодом индукции, выраженным, правда, не очень отчетливо. Форма кинетических кривых дает основание утверждать, что данная реакция топохимическая. При температуре опыта, начиная с 30°С и выше, характер кинетических кривых заметно изменяется. Во-первых, давление пара C_2H_5Cl здесь никогда не падало до нуля, как это имело место при более низкой температуре. Скорость падения давления паров галоидалкила с ростом температуры не только не увеличивалась, но, наоборот, понижалась, что может быть объяснено наличием реакции Вюрца. Вероятно, что удельная скорость реакции Вюрца с температурой растет быстрее, чем реакции образования LiC_2H_5. Во-вторых, при более высокой температуре (порядка 90—100°С) давление после значительного падения в течение нескольких минут снова повышалось. Такое явление мы наблюдали независимо от начальной концентрации C_2H_5Cl. Можно было предположить, что оно есть результат термического разложения LiC_2H_5. Проверка на специально поставленных опытах показала, что LiC_2H_5 сравнительно медленно разлагается с выделением газа уже при 70°С.

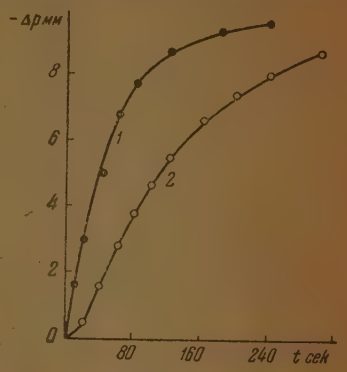


Рис. 3. Кинетические кривые реакции Li + C_2H_5Cl. Кривая *1* снята при 11° С и p = 10 мм; кривая *2*—при 0° С и p = 10 мм Hg

Таблица 1

№ опытов	T° K	τ сек.	
		p = 6 мм	p = 10 мм
27	247	—	367
28	248	410	—
7	261	43	—
6	262	—	51
10	273	9,75	—
9; 39	273	—	6,35; 6,4
19; 18	284	2,45	1,73
20	293	1,42	—

При температуре ниже 30°С, однако, никогда не замечалось термического распада LiC_2H_5. Это привело нас к убеждению, что лучше всего проводить изучение кинетики нашей реакции при низких температурах. Автокаталитический характер процесса позволил оценить интенсивность реакции по периоду индукции τ. За период индукции условно принималось время, в течение которого давление падало на 0,2 мм Hg.

Нами было установлено, что период индукции закономерно изменяется с давлением паров галоидалкила и температурой.

б) Зависимость периода индукции от давления и температуры. Мы изучили зависимость τ от p в небольшом интервале изменений. Как и следовало ожидать, период индукции сильно сокращается с ростом температуры и давления паров галоидалкила. Результаты наших экспериментов представлены в табл. 1.

Период индукции реакции лития с парами хлористого этила растет с понижением температуры по экспоненциальному закону.

На рис. 4 по экспериментальным точкам построена прямая в координатах $\lg \tau$ и $1/T$. Из наклона этой прямой мы вычислили энергию активации E, которая оказалась равной 19 800 кал/моль.

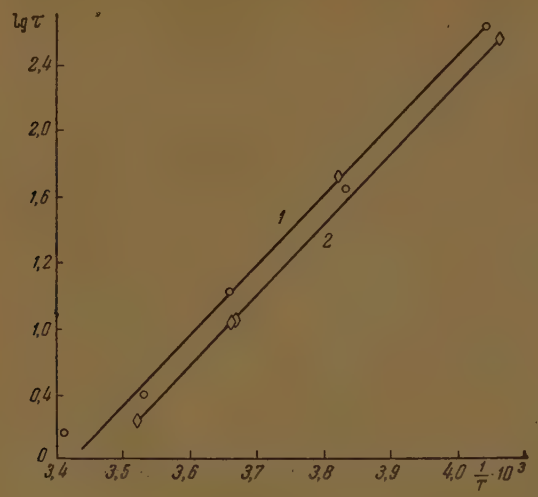


Рис. 4. Зависимость периода индукции от температуры. Кривая *1* снята при $p = 6$ мм; кривая *2* — при $p = 10$ мм Hg

Мы определяли также зависимость максимальной скорости реакции от температуры в том же интервале изменения T. Оказалось, что максимальная скорость реакции изменяется с температурой тоже по закону Аррениуса. Энергия активации E, вычисленная из наклона прямой, построенной в координатах $\lg W_{max}$ и $1/T$, равна 16 500 кал/моль. Определенная таким образом энергия активации несколько ниже вычисленной из температурной зависимости периодов индукции.

Это несоответствие объясняется тем, что реакция достигала максимальной скорости только при значительной «глубине» процесса, т. е. когда пленка из образовавшегося продукта реакции уже заметно затрудняла доступ молекулам C_2H_5Cl к поверхности металла. Таким образом, здесь процесс уже значительно осложнен диффузией.

в) Влияние добавок кислорода к парам хлористого этила на реакцию образования LiC_2H_5. Эта часть исследования выполнена с целью установления предельной концентрации кислорода в парах галоидалкила, которая еще заметно не сказывается на скорости реакции лития с хлористым этилом.

В процессе проведения эксперимента было обнаружено, что добавки кислорода к парам C_2H_5Cl до 3% (объемных) не сказываются заметно на скорости реакции. Если же содержание кислорода повышать дальше, то скорость реакции падает и при концентрации в 10% становится весьма незначительной.

Глубина реакции, т. е. суммарное падение давления газов, также понижается с концентрацией кислорода в смеси. При реакции лития со смесью 90% C_2H_5Cl и 10% O_2 глубина реакции в 6—8 раз меньше, чем это имеет место при реакции с чистым хлористым этилом.

Это явление объясняется тем, что при реакции лития с кислородом образуется плотная окисная пленка, которая сильно препятствует проникновению через нее молекулам газа к чистой поверхности металла. Так, исследование, специально посвященное реакции окисления металлов [4], показало, что покрытый тонкой окисной пленкой литий дальше почти не окисляется.

Таким образом установлено, что примеси кислорода к хлористому этилу до 3% (объемных) не влияют заметно на скорость образования LiC_2H_5. Большее содержание O_2 в парах C_2H_5Cl весьма сильно понижает скорость реакции.

3. Обсуждение результатов эксперимента

Механизм реакции лития с парами хлористого этила можно представить таким образом. Адсорбированная на поверхности металла молекула C_2H_5Cl вступает в химическую реакцию с одним атомом лития, образуя при этом молекулу LiCl и радикал C_2H_5. Последний немедленно реагирует со вторым атомом лития с образованием молекулы LiC_2H_5.

В результате этой реакции возникают две новые твердые фазы: кристаллы LiCl и LiC_2H_5. В дальнейшем реакция протекает на границе раздела этих фаз с металлическим литием. Как известно, эта стадия химического процесса характеризуется более низким значением энергии активации, что ведет к самоускорению реакции.

Падение давления паров галоидалкила, которое пропорционально количеству конечного продукта реакции, может быть описано уравнением:

$$-\Delta p = at^n,$$

где Δp — падение давления, t — время реакции, a и n — постоянные величины.

Так как при выводе этого уравнения давление паров галоидалкила считалось постоянным, то, разумеется, оно справедливо только для небольших глубин превращения, когда давление в результате реакции мало изменяется.

Значение n зависит от того, где преимущественно протекает реакция, на гранях кристалла, на ребрах или его углах [5]. Так как реакционная способность структурных элементов кристалла может быть различной, то и n будет изменяться вместе с условиями проведения опытов. Мы обнаружили, что величина n понижается с ростом температуры, как это видно из табл. 2.

Таблица 2

№ по порядку	T° K	Значение n	
		$p = 6$ мм	$p = 10$ мм
1	247	—	1,4
2	248	1,4	—
3	261	1,4	—
4	262	—	1,4
5	273	1,2	1,2
6	284	1,2	1,1
7	293	1,1	—

Уменьшение n может быть объяснено тем, что с повышением температуры скорость реакции на гранях приобретает все большее и большее значение по сравнению со скоростью реакции на ребрах и углах.

Выводы

1. Реакция лития с парами хлористого этила является топохимической.

2. Вычисленная из температурной зависимости периода индукции энергия активации реакции Li с C_2H_5Cl равна 19 800 кал/моль.

3. Значение показателя степени n в уравнении кинетики топохимических реакций — $\Delta\bar{p} = at^n$ в данном случае понижается с температурой.

Научно-исследовательский институт химии при Горьковском гос. университете
Горький

Поступила
30.XII.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Нейман и В. А. Шушунов, Кинетический метод физико-химического анализа, АН СССР, 1948; Журн. физ. хим., **22**, 145, 1948.
2. Л. И. Авраменко, М. И. Гербер, М. Б. Нейман и В. А. Шушунов, Журн. физ. хим., **20**, 1347, 1946.
3. Ю. Шмидт, Металлоорганические соединения, стр. 89, ГОНТИ, 1937.
4. В. А. Шушунов, Ученые записки Горьковского гос. университета, **15**, 221. 1948.
5. Б. В. Ерофеев, Журн. физ. хим., **9**, 828, 1937; ДАН, **52**, 515, 1946.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРО-ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ

3. ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА НА ПЛАТИНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

М. Я. Каган и Н. А. Щеглова

Как указывалось в предыдущем сообщении [1], мы ставили своей задачей дать количественное сравнение кинетики реакций дегидрирования циклогексана и диспропорционирования водорода в циклогексене, с целью экспериментального обоснования ранее развитого соображения о том, что диспропорционирование является одним из этапов реакции дегидрирования циклогексана на платине.

После измерения кинетики реакции диспропорционирования водорода в циклогексене (реакция «необратимого катализа» Н. Д. Зелинского) на платинированной пемзе мы провели измерение кинетики дегидрирования циклогексена на том же катализаторе при температуре 292°. При этой температуре реакция, по условиям равновесия, может проходить почти нацело (на 99%), и ее кинетику можно рассчитывать без учета обратимости.

Недостаток многих работ по кинетике дегидрирования циклогексена состоит в том, что измерения проводились в интервале температур, в котором обратная реакция (гидрогенизация бензола) могла протекать в значительной степени, а обратимость процесса не учитывалась. Кроме того, в кинетических уравнениях дегидрирования не учитывалось изменение объема, имеющего место в этом процессе.

По этой причине мы считаем, что получение правильного уравнения кинетики этой важной реакции, открытой Н. Д. Зелинским, представляет интерес, независимо от основной задачи работы.

Экспериментальная часть

Измерение кинетики реакции дегидрирования циклогексана производилось в условиях постоянства температуры и скорости подачи паров реагентов.

Реакционная трубка и печь были описаны в предыдущем сообщении [1].

Подача циклогексана в реакционную зону осуществлялась с помощью микробюретки. Разбавление азотом или водородом производилось непосредственно в реакционной трубке, куда впускались эти газы с определенной скоростью, измеряемой реометром. При выяснении влияния бензола на ход процесса бюретка наполнялась смесью циклогексен-бензол нужной концентрации.

Длина печи и температура реакции гарантировали нагревание дозируемых паров до необходимой температуры до соприкосновения их с катализатором. Бюретка построена по принципу сосуда Мариотта. Емкость 10 мл. Точность отсчета 0,01 мл. Количество подаваемого в бюретку воздуха (обезвоженного вымораживанием в жидком кислороде) определяло скорость истечения из нее жидкости. Эта скорость регулировалась с помощью крана подачи воздуха и крана истечения. Равномерность истечения была удовлетворительная.

Печь для нагревания располагалась почти горизонтально.

В каждом опыте бралось по 3 г катализатора. Объем стеклянной насадки был 15 мл. Приемник для жидких продуктов охлаждался проточной водой. Процент превращения определялся по объему выделившегося водорода. Отсчет объема газа для анализа производился после установления стационарности процесса. Выделяющийся водород для очистки от уносимых им паров бензола и циклогексана проходил через ловушку, охлаждаемую жидким воздухом, а затем поступал в измерительный сосуд.

По окончании каждого опыта в ловушке обнаруживались заметные количества замороженных бензола и циклогексана, которые могли бы внести неточность в результаты анализа. Анализ газа из газометра показал, что он состоял из чистого водорода.

Астон с сотр. [2] измерили упругость пара циклогексана при комнатной температуре: при 15° С $P_{C_6H_{12}} = 61{,}5$ мм, при 21° С $P_{C_6H_{12}} = 82$ мм. Поэтому в проточном методе водород всегда уносит пары циклогексана и бензола, если охлаждение недостаточно хорошее.

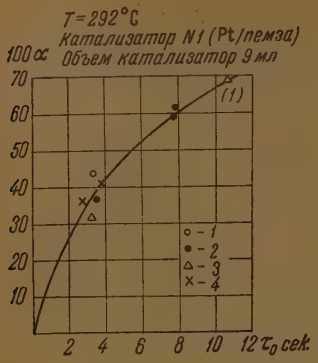


Рис. 1. Зависимость степени дегидрирования циклогексана от времени контакта (τ). *1*—разбавление бензолом и водородом; *2* — разбавление бензолом; *3* — разбавление —азотом; *4* разбавление бензолом и азотом

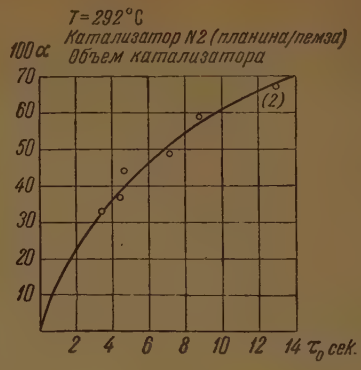


Рис. 2. Зависимость степени дегидрирования циклогексана от времени контакта (τ)

Контроль анализа производился измерением показателя преломления конденсата, собираемого в приемнике (это приблизительный контроль, так как состав жидкости слегка изменялся вследствие ее частичного уноса газом). Использование таблиц Павлова [3] давало величины молярных процентов циклогексана, из которых были вычислены весовые проценты.

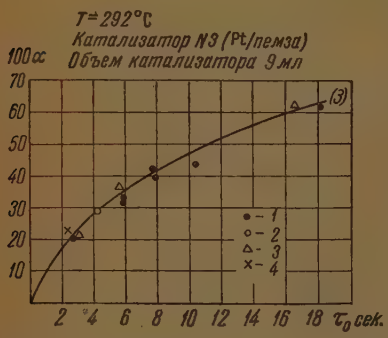


Рис. 3. Зависимость степени дегидрирования циклогексана от времени контакта (τ). *1*—без разбавления; *2* — разбавление бензолом и водородом; *3*—разбавление бензолом; *4*—разбавление водородом

Попытка произвести измерение кинетики реакции дегидрирования циклогексана при 292° на одном и том же образце платинированной пемзы, содержащей 4% Pt (катализатор № 2), не привела к желательным результатам. При длительной работе активность катализатора падала, что влекло за собой невоспроизводимость результатов.

Так как причина отравления в наших экспериментах не была известна, было предположено, что чистота циклогексана недостаточна.

Однако дегидрирование циклогексана, произведенное при 260° С, показало необоснованность этого предположения, так как при этой температуре никакого падения активности катализатора не наблюдалось в продолжение 130 мин. Обработка катализатора водородом по окончании каждого опыта, проведенного при 292° С, не восстанавливала его активности, которая падала от опыта к опыту.

Поэтому была сделана попытка регенерировать катализатор по окончании каждого опыта смесью азота и 2% кислорода. Во избежание местных перегревов при прожигании обработка азотом начиналась при 100° С и заканчивалась при 350° при скорости азота 45 мл/мин. Далее катализатор охлаждался в токе азота до 290° и при этой температуре происходило восстановление его водородом. Затем производился опыт. Указанная процедура в большинстве случаев давала благоприятные результаты.

Опыты проводились в разбивку: без разбавления и с разбавлением азотом, водородом и бензолом. Активность катализатора проверялась по окончании каждой серии по стандартному опыту без разбавления циклогексана. Если катализатор потерял часть своей активности после прожиганий, то бралась новая порция из той же партии.

При таких условиях было проведено измерение кинетики дегидрирования циклогексана при одной температуре на трех образцах платиновых катализаторов разной активности, содержащих 4,0% Pt. Катализатор № 1 и 2 — образцы, примененные в работе с циклогексеном *. Катализатор № 3 — образец, полученный из отработанного образца № 2 после прожигания его воздухом при высокой температуре. (Повидимому, произошло его спекание.)

Результаты измерений приведены в табл. 1—3.

Отметим, что в графе «продолжительность опыта» таблиц 1—4 приведено время отбора пробы после установления стационарного состояния. Из результатов опытов рассчитывались константы скорости по уравнению, приведенному ниже.

При дегидрировании циклогексана в отсутствие акцептора водорода реакция протекает по уравнению $C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6 + 3H_2$ со значительным изменением объема, вследствие чего вдоль слоя катализатора происходит изменение времени контакта. Введем условное время контакта τ:

$$\tau = \frac{w}{nV} = \frac{\sigma \cdot l}{nV}, \tag{1}$$

w — объем слоя контакта, σ — сечение и l — длина слоя, n — число молей смеси газов, подаваемых в секунду на данный объем катализатора, V — объем 1 моля газа при температуре и давлении в зоне реакции.

Скорость распада циклогексана равна скорости образования бензола. Обозначим через n_1 число молей циклогексана, подаваемых в 1 сек. (с постоянной скоростью) на данный объем катализатора w, $n_б$ — число молей образующегося в секунду бензола, α — степень превращения циклогексана. Очевидно $n_б = n_1\alpha$. Скорость реакции в проточной системе характеризуется количеством вещества, реагирующего или образующегося в единицу времени на единицу объема контактного слоя.

Таким образом можно записать:

$$\frac{dn_б}{dw} = \frac{n_1 d\alpha}{dw} = \frac{n_1 \cdot d\alpha}{\sigma \cdot dl}. \tag{2}$$

В пределах длины слоя от 0 до l (или объема слоя от 0 до w) степень превращения меняется от 0 до α. Вместо зависимости степени превращения от объема или длины слоя можно взять зависимость от условного времени контакта

$$dw = \sigma \cdot dl = nV d\tau \tag{3}$$

из уравнения (2) и (3) имеем:

$$\frac{n_1 d\alpha}{dw} = \frac{n_1 d\alpha}{nV d\tau}, \tag{4}$$

где $\frac{n_1}{nV}$ означает концентрацию паров циклогексана в исходной смеси при температуре реакции.

В случае реакции первого порядка

$$\frac{n_1 d\alpha}{nV d\tau} = k \frac{n_1 (1 - \alpha)}{nV\beta}, \tag{5}$$

где β — коэффициент увеличения объема газов при реакции, зависящий от α.

* См. предыдущее сообщение [1].

Таблица 1

Дегидрирование циклогексана в присутствии разных разбавителей

$T = 292°$ С, катализатор № 1, 4% Pt на пемзе. Объем катализатора 9 мл

	Принятые обозначения	Без разбавления				Разбавление бензолом				Разбавление азотом и бензолом		Разбавление азотом	Разбав. бензол. и водородом	Разбавление водородом
Продолжительность опыта в минутах . .	—	45	24	32	57	25	15	20	23	15	12	27	10	67
Объем исходной газовой смеси, прошедшей через реакционную трубку в л за опыт	при Н.Т.Д.	0,665	0,653	0,470	0,583	0,831	0,358	0,340	0,369	0,707	0,397	0,319	0,391	3,417
	при усл. реакции	1,411	1,402	1,056	1,213	1,780	0,775	0,709	0,799	0,514	0,856	0,689	0,822	7,108
Молярная доля компонентов в исходной газовой смеси	циклогексан N_1	1	1	1	1	0,793	0,793	0,793	0,793	0,380	0,445	0,664	0,285	0,325
	бензол N_2	—	—	—	—	0,207	0,207	0,207	0,207	0,264	0,309	—	0,241	—
	азот N_3	—	—	—	—	—	—	—	—	0,356	0,246	0,336	—	—
	водород N_4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,474	0,675
Условное время контакта в сек.	τ	3,45	4,62	8,59	12,69	3,79	5,22	7,62	7,77	2,68	3,78	10,58	3,28	2,55
Выделилось водорода в литрах за опыт . .	(Н.Т.Д.)	0,656	0,872	0,731	—	0,743	0,374	0,473	0,536	0,287	0,232	0,431	0,147	1,315
Объем H_2, соответствующий полному дегидрированию израсходованного циклогексана в л Н.Т.Д. . .	—	1,967	1,961	1,378	—	1,980	0,851	0,809	0,877	0,806	0,556	0,637	0,334	3,334
Процент дегидрирования циклогексана . .	100α	33,38	44,5	58,80	67,80*	37,54	43,00	58,40	61,20	35,92	41,65	67,74	44,1	37,48
Константа скорости . .	k	0,18	0,22	0,21	0,20	0,19	0,21	0,21	0,22	0,20	0,19	0,19	0,21	0,22

* Процент дегидрирования определялся по коэффициенту преломления.

Таблица 2

Дегидрирование циклогексана в присутствии разных разбавителей

$T = 292°$ С, катализатор № 2, 4% Pt на пемзе. Объем катализатора 9 мл

	Принятые обозначения	Без разбавления				Разбавление азотом				Разбавление водородом				Разбавление бензолом	
Продолжительность опыта в мин.	t	14	20	9	12	14	8	12	11	14	20	29	22	10	34
Объем исходной газовой смеси, прошедшей через реакционную трубку в л за опыт	при Н.Т.Д.	0,524	0,408	0,186	0,223	0,707	0,377	0,425	0,360	0,427	0,423	1,135	0,701	0,764	0,618
	при усл. реакции	1,103	0,857	0,389	0,479	1,485	0,792	0,893	0,778	0,896	0,918	2,388	1,474	1,655	1,325
Молярная доля компонентов в исходной газовой смеси	циклогексан N_1	1	1	1	1	0,647	0,819	0,759	0,439	0,424	0,574	0,524	0,419	0,793	0,793
	бензол N_2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,207	0,207
	азот N_3	—	—	—	—	0,353	0,181	0,241	0,561	0,576	0,426	—	—	—	—
	водород N_4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,476	0,581	—	—
Условное время контакта в сек.	τ	3,43	6,30	6,24	6,77	2,55	2,73	3,63	3,80	4,22	5,91	3,28	4,03	1,63	6,93
Выделилось водорода за опыт в л	(Н.Т.Д.)	0,675	0,731	0,334	0,390	0,574	0,363	0,455	0,269	0,319	0,452	0,901	0,523	0,548	0,901
Объем водорода соответств. полному дегидриров. израсходованного циклогексана	—	1,573	1,224	0,555	0,668	1,374	0,924	0,968	0,485	0,543	0,706	1,786	0,880	1,818	1,471
Степень дегидрирования циклогексана . .	100α	42,92	59,70	59,56	58,30	41,85	39,30	47,03	55,57	58,73	64,0	50,44	59,47	30,13	61,26
Константа скорости . .	k	0,28	0,29	0,26	0,29	0,30	0,28	0,28	0,30	0,30	0,28	0,31	0,32	0,30	0,26

Таблица 3

Дегидрирование циклогексана

$T = 292°$ С, катализатор № 3, 4% Pt на пемзе. Объем катализатора 9 мл

	Принятые обозначения	Без разбавления					Разбавление бензолом					Разбавление бензолом и водородом	Разбавление водородом
Продолжительность опыта в мин.	t	8	38	14	25	58	23	41	17	25	52	13	32
Объем исходной газовой смеси, прошедшей через катализатор в л за опыт	при Н.ТД..	0,375	0,853	0,308	0,412	0,968	0,289	0,287	0,795	0,567	0,403	389	1;737
	при условиях реакции	0,802	1,775	0,648	0,874	2,008	0,600	0,609	1,681	1,203	0,854	0,818	3,604
Молярная доля в исходной газовой смеси	циклогексан N_1	1	1	1	1	1	1	1	0,542	0,542	0,542	0,176	0,368
	бензол N_2	—	—	—	—	—	—	—	0,458	0,458	0,458	0,208	—
	азот N_3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	водород N_4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,616	0,632
Условное время контакта в сек.	τ	2,70	5,78	5,84	7,72	7,80	10,34	18,16	3,00	5,61	16,44	4,29	2,40
Выделилось водорода в л Н. Т. Д.	—	0,287	0,825	0,308	5,528	1,157	0,382	0,539	0,276	0,341	0,410	0,074	—
Объем, соответствующий 100% дегидрирования циклогексана, в л Н. Т. Д. . . .	—	1,324	2,56	0,648	1,236	2,903	0,868	0,861	1,291	0,922	0,661	0,243	1,917
Процент дегидрирования	$100\,\alpha$	21,69	32,23	33,98	42,74	39,85	44,01	62,61	21,40	36,83	62,07	29,4	23,1
Константа скорости . .	k	0,12	0,10	0,11	0,12	0,11	0,10	0,11	0,10	0,11	0,10	0,12	0,12

Таблица 4

Сравнение скорости реакций дегидрирования циклогексана и диспропорционирования циклогексена на платине

T = 262° C, объем катализатора 9 мл, 4% Pt на пемзе

	Смесь № 1		Смесь № 1		Смесь № 2		Смесь № 3		Смесь № 1		Смесь № 2	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Количество израсходованной смеси в г	2,786	2,786	1,6380	1,6380	3,5550	3,5550	4,179	4,179	2,786	2,786	2,151	2,151
Состав смеси в г: циклогексен	1,7296	1,7296	1,0168	1,0168	1,0509	1,0509	1,679	1,679	1,7294	1,7294	0,6357	0,6357
Состав смеси в г: циклогексан	1,0564	1,0564	0,6211	0,6211	2,5041	2,5041	2,500	2,500	1,057	1,057	1,5143	1,5153
Образовалось при полном диспропорционировании циклогексена (в г): бензол	0 5484	—	0,3224	—	0,3332	—	0,5324	—	0,5484	—	0,2016	—
Образовалось при полном диспропорционировании циклогексена (в г): циклогексан	1,1810	—	0,6944	—	0,7176	—	1,1466	—	1,181	—	0,4341	—
Образовалось бензола при полном дегидрировании циклогексена (в г)	—	1,6453	—	0,9674	—	0,9997	—	1,507	—	1,6450	—	0,6047
Количество циклогексана, превратившееся в бензол при дегидрировании (по H_2)	0,3926	0,3926	0,1576	0,1576	0,2251	0,2251	0,3392	0,3392	0,3353	0,3853	0,1348	0,1348
Общее количество циклогексена в конечной смеси	1,8454	0,6638	1,1579	0,4635	2,9965	2,279	3,3074	2,1608	1,9027	0,7217	0,8135	1,3795
Количество бензола образовавшееся из циклогексена	0,3646	0.3646	0,1463	0,1463	0,2091	0,2091	0,3150	0,3150	0,3113	0,3113	0,1251	0,1251
Суммарное количество бензола в конечной смеси	0,9130	2,0099	0,4687	1,1137	0,5423	1,2088	0,8774	1,9120	0,8597	1,9563	0,3267	0,7298
Количество выделившегося водороде при дегидрировании циклогексана: в л	0,3143	0,3143	—	0,1251	0,1802	0,0180	0,2715	0,2715	0,2682	0,2682	0,1079	0,1079
Количество выделившегося водороде при дегидрировании циклогексана: в г	0,028	0,028	0,0113	0,0113	0,0162	0,0162	0,0242	0,0242	0,0239	0,0239	0,0096	0,0096
Количество водорода, выделившегося при полном дегидрировании циклогексена: в л	—	0,9347	—	0,5560	—	0,5746	—	0,9179	—	0,9454	—	0,3475
Количество водорода, выделившегося при полном дегидрировании циклогексена: в г	—	0,0841	—	0,0500	—	0,0517	—	0,0826	—	0,0850	—	0,0320
Суммарное количество бензола и циклогексена в конечной смеси в г	1,7584	2,6731	1,6266	1,5772	3,5388	3,4879	4,1548	4,0728	2,7624	2.6780	2,1403	2,1093
Баланс всех веществ	2,7864	2,7852	1,6379	1,638	3,555	3,5558	4,1790	4,1796	2,7864	2,7869	2,150	2,1509
% бензола в конечной смеси по расчету	33,10	72,17	28,81	70,61	15,33	34,66	20,39	46,95	31,13	49,62	15,26	33,82
% бензола в конечной смеси по рефракции	31,75		28,00		15,37		20,50		28,75		15,50	

Примечание. В графе «Количество израсходованной смеси» приведены величины, учтённые после установления стационарного состояния. В действительности перед началом отсчета в каждом опыте пропускалось еще 4—5 см³ смеси.

При дегидрировании чистого циклогексана $\beta = 1 + 3\alpha$, так как из одного объема разложенного циклогексана образуется один объем паров бензола и 3 объема водорода.

При дегидрировании в присутствии разбавителя обозначаем молярную долю циклогексана через N_1, тогда

$$\beta = 1 + 3N_1\alpha.$$

Подставляя в (5) значение β, имеем

$$\frac{n_1 d\alpha}{nV \cdot d\tau} = k\,\frac{n_1(1-\alpha)}{nV(1+3N_1\alpha)} \tag{6}$$

$$k\int_0^{\tau} d\tau = \int_0^{\alpha} \frac{1+3N_1\alpha}{1-\alpha}\,d\alpha\,,$$

откуда

$$k = \frac{1}{\tau}\left[(1+3N_1)\ln\frac{1}{1-\alpha} - 3N_1\alpha\right]. \tag{7}$$

В частном случае дегидрирования чистого циклогексана имеем

$$k = \frac{1}{\tau}\left[4\ln\frac{1}{1-\alpha} - 3\alpha\right]. \tag{8}$$

По уравнениям (7) и (8) рассчитаны константы скорости реакции, помещенные в табл. 1, 2 и 3.

Отметим, что при расчете τ по уравнению (1) свободный или эффективный объем контактного слоя был принят

$$\varphi = \frac{1}{2}w\,.$$

Как видно из таблиц, для платинового катализатора получаются удовлетворительные константы скорости, не меняющиеся в случае разбавления циклогексана азотом, водородом и бензолом. Разбавление этими веществами влияет одинаково и только в той мере, в какой уменьшается концентрация циклогексана в газовой фазе. Специфического влияния эти разбавители не оказывают.

Мы сделали много попыток определения энергии активации реакции дегидрирования циклогексана при температурах выше 270° С. Однако нам это не удалось по причине нестабильности катализатора. Отравление катализатора в условиях экспериментов при различных температурах было разным, поэтому никакой воспроизводимости получено не было.

Определить же энергию активации на одном и том же образце катализатора без регенерации также не удалось, поскольку для этого нужно было сделать по крайней мере четыре опыта, а за время их проведения катализатор изменял свою активность.

Мы предпочли не приводить здесь величину энергии активации, так как не были уверены в ее достоверности.

Сравнение скоростей реакции дегидрирования циклогексана и диспропорционирования водорода в циклогексене

Как было показано термодинамическим расчетом, циклогексан по условиям равновесия может дегидрироваться на 90% при 292° С. Таким образом, выше этой температуры можно пренебрегать обратной реакцией, ниже 270° С должна быть учтена обратимость процесса, так как при температуре 270° С реакция может протекать в обратном направлении больше чем на 30%.

Результаты расчета равновесия (4) показывают, что для процесса диспропорционирования при всех температурах равновесие сдвинуто нацело в сторону бензола и циклогексана. В то же время константа равновесия реакции дегидрирования циклогексана сильно зависит от температуры, поэтому изучение процесса дегидрирования циклогексана целесообразно проводить в той области температур, где возможность обратного процесса незначительна.

Кинетика дегидрирования циклогексана и диспропорционирования циклогексена не могла быть изучена в одном и том же температурном интервале, поэтому сравнение скоростей обоих процессов было произведено расчетным путем на основании кинетических данных. С этой целью была сделана экстраполяция с помощью уравнения Аррениуса опытных значений скорости диспропорционирования, относящихся к температурам более низким, чем та, при которой изучалось дегидрирование.

Константа скорости реакции диспропорционирования при $T_1 = 124°$ С на катализаторе № 1 $k_1 = 1{,}475 \cdot 10^{-6}$ моль/сек на 1 г катализатора [1,4].

Значение k_2 при $T_2 = 292°$ С находим из выражения:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{\varepsilon (T_2 - T_1)}{4{,}57\, T_2 \cdot T_1}, \text{ где } E = 22\,000 \text{ кал/моль.}$$

Отсюда $k_2 = 5{,}311 \cdot 10^{-3}$ моль/сек на 1 г катализатора. Скорость превращения циклогексена на трех граммах катализатора № 1

$$k_2 = 1{,}575 \cdot 10^{-2} \text{ моль/сек.}$$

На основании опытных данных по дегидрированию (например в опыте продолжительностью в 45 мин. табл. 1) на таком же количестве катализатора № 1 (3 г) при 292° С дегидрируется

$$A = \frac{nV\alpha}{45 \cdot 60 \cdot 22{,}414} = 3{,}400 \cdot 10^{-6} \text{ молей циклогексана в 1 сек.}$$

Сопоставление величин k_2 и A показывает, что при 292° С циклогексен в 4500 раз быстрее диспропорционируется, чем дегидрируется циклогексан. Соотношение скоростей диспропорционирования и дегидрирования на различных образцах катализатора и в различных опытах колеблется в некоторых пределах. Помимо произведенного расчета, в котором сравнивались скорости превращений обоих веществ, было поставлено несколько опытов одновременного дегидрирования циклогексана и диспропорционирования циклогексена при одной и той же температуре (262° С). С этой целью смесь веществ пропускалась через катализатор с разными скоростями в слабом токе азота (на установке для дегидрирования).

Конечные продукты конденсировались в ловушке, охлаждаемой снегом с солью.

Полученная смесь анализировалась рефрактометром Аббе с использованием таблиц Павлова [3]. Контроль остаточной непредельности производился по Кауфману [5].

Степень превращения определялась также и по объему водорода. Во всех опытах имело место частичное дегидрирование циклогексана. Ни в одном из опытов в конечном продукте не было обнаружено даже следов циклогексена.

Последний мог исчезнуть двумя путями:

1) путем диспропорционирования

$$3C_6H_{10} \rightarrow C_6H_6 + 2C_6H_{12},$$

2) вследствие реакции дегидрирования

$$C_6H_{10} \rightarrow C_6H_6 + 2H_2.$$

Как видно, в первом случае водород не выделяется, во втором же случае водород должен выделяться. В соответствии с этим величины рефракций в обоих случаях должны сильно отличаться.

Так, коэффициент преломления конечного продукта, образующегося из циклогексана при полном превращении: по 1-й схеме равен 1,4465, по 2-й схеме равен 1,5010.

Таким образом, экспериментально легко можно установить путь, по которому превращается циклогексен.

В соответствии со сделанными 1 и 2 предположениями о возможных путях исчезновения циклогексена и данными по выделяющемуся водороду производился расчет состава конечной смеси. Результаты сравнивались с данными анализа по рефракции (нижняя строка табл. 4)

В табл. 4 для каждого опыта отведены две колонки. В первой колонке приведены данные расчета в предположении, что циклогексен диспропорционируется, а циклогексан дегидрируется. Во второй колонке приведены данные расчета в предположении, что циклогексен дегидрируется так же, как и смешанный с ним циклогексан.

Для сравнения скоростей реакций были использованы 3 смеси. Состав их приведен в табл. 5.

Таблица 5

№ смеси	Состав смеси в весовых %	
	C_6H_{10}	C_6H_{12}
1	62,08	37,92
2	29,56	70,44
3	40,18	59,82

Опытами, приведенными в табл. 4, показана разница в скоростях протекания обеих реакций при одном и том же времени контакта. Кроме того, из данных таблицы виден путь, по которому исчезает циклогексен, сказываясь в условиях дегидрирования в сфере катализатора. Во всех без исключения опытах результаты анализа конечной смеси по рефракции (последняя строка в первой колонке цифр) совпадают с расчетными величинами, полученными при допущении, что весь циклогексен диспропорционируется, а циклогексан дегидрируется.

Что касается величин, приведенных во второй колонке (II) цифр, то мы видим, что везде опытные данные о составе конечного продукта значительно меньше величин, полученных расчетным путем при допущении, что циклогексен и циклогексан дегидрируются.

Этими опытами однозначно доказано, что из-за большой скорости диспропорционирования циклогексен на платине непосредственно до бензола не дегидрируется в тех условиях, когда имеет место дегидрирование циклогексана.

На первый взгляд кажется, что исчезновение циклогексена из смеси его с циклогексаном может происходить не только по схеме диспропорционирования, но и по схеме гидрирования его водородом, выделяющимся при одновременном дегидрировании циклогексана. Однако при ближайшем рассмотрении этой реакции такое предположение отпадает. В самом деле, если реакция диспропорционирования протекает по схеме

$$3C_6H_{10} \rightarrow C_6H_6 + 2C_6H_{12} \qquad (1)$$

то суммарная реакция гидрирования циклогексена циклогексаном должна протекать по схеме:

$$3C_6H_{10} + C_6H_{12} \rightarrow 3C_6H_{12} + C_6H_6, \qquad (2)$$

а это аналогично (1).

Для того чтобы прогидрировать двойную связь циклогексена, циклогексан должен дегидрироваться, но, как было показано выше, циклогексан дегидрируется со значительно меньшей скоростью, чем диспропорционируется циклогексен.

Таким образом, диспропорционирование — единственный способ для превращения циклогексена, если он образуется как промежуточный продукт дегидрирования циклогексана.

Обсуждение результатов

Экспериментальные данные, полученные при измерении кинетики дегидрирования циклогексана на платине, интересно сопоставить с полученными в нашей лаборатории результатами измерения кинетики той же реакции на других катализаторах, а также с данными других авторов.

Для реакции дегидрогенизации циклогексана на палладии при низкой температуре (125—170° С) в условиях сопряженной реакции гидрогенизации толуола М. Я. Каган и Р. М. Флид [6] установили, что скорость реакции в проточной системе может быть выражена уравнением

$$\frac{dx^*}{V_{\text{т. р.}}\,d\tau} = k\,\frac{a-x}{b},$$

где a — молярная доля циклогексана в исходной смеси, x — молярная доля образовавшегося бензола, b — молярная доля толуола и образовавшегося бензола $V_{\text{т. р.}}$ — объем 1 моля паров при температуре реакции, τ — время контакта.

Применение аналогичного кинетического уравнения, учитывающего торможение продуктом реакции

$$\frac{dx}{V_{\text{т. р.}}\,d\tau} = k\,\frac{a-x}{x}$$

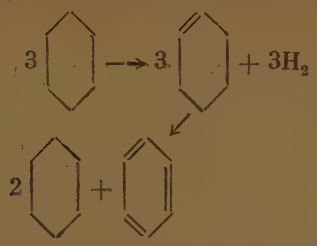
к случаю дегидрирования циклогексана на платине не дало удовлетворительных результатов. Торможение бензолом реакции дегидрогенизации циклогексана наблюдалось нами в случае применение никеля на окиси алюминия в качестве катализатора. Аналогичные результаты полученные ранее в опытах Флида. Таким образом, влияние разбавления циклогексана бензолом различно в зависимости от катализатора. Отравление бензолом никелевого катализатора наблюдалось в работах Алчуджана и Введенского [7]. В наших работах по измерению кинетики диспропорционирования водорода в циклогексене на платине и по дегидрированию циклогексана на платине торможение бензолом не наблюдалось. Разбавление бензолом и инертным газом давало одинаковый эффект. С точки зрения адсорбционной теории катализа наличие первого порядка реакции дегидрирования циклогексана на платине и отсутствие торможения бензолом, водородом и азотом означает, что при 292° С все компоненты реакции слабо адсорбированы, и нет основания считать, что адсорбционные коэффициенты бензола и циклогексана много больше, чем адсорбционные коэффициенты водорода и азота.

Сопоставление скоростей реакций диспропорционирования циклогексана с полной убедительностью показывает, что первая реакция протекает значительное быстрее, чем вторая. Есть все основания считать, что

---

* Выражение $\frac{dx}{V_{\text{т. р.}}\,d\tau}$ идентично выражению $\frac{n_1 d\alpha}{n d\tau}$ уравнения (4), так как $x = \frac{n_1\alpha}{n}$.

реакция диспропорционирования может быть промежуточной в процессе дегидрирования циклогексана на платине. При ступенчатом дегидрировании циклогексана на платине образующийся в первой стадии циклогексен легко прореагирует дальше в реакции диспропорционирования. Следствием этого явится необходимость дегидрогенизации трех молекул циклогексана для получения одной молекулы бензола:



Вероятность такого сложного механизма дегидрогенизации циклогексана на платине согласуется с опытными данными. Такой механизм можно, повидимому, считать справедливым для ряда металлических катализаторов (Pt, Pd и Ni), активных для реакций гидрирования бензола и дегидрирования циклогексана.

Выводы

Изучена кинетика дегидрирования циклогексана на платинированной пемзе (4% Pt) при температуре 292° С. Показано, что реакция протекает по первому порядку, независимо от разбавления циклогексана азотом, водородом, бензолом.

2. Дано уравнение кинетики реакции в проточной системе в зависимости от времени контакта, с учетом изменения объема при реакции.

3. Проведено сравнение скорости реакций дегидрирования циклогексана и диспропорционирования циклогексена на одном и том же катализаторе. Одновременным проведением смеси этих веществ через катализатор при температуре 262° С показано, что при любых соотношениях циклогексана и циклогексена в конечных продуктах не обнаруживаетя и следов последнего, в то время как циклогексан дегидрируется только частично. Показано, что циклогексен исчезает из смеси в результате диспропорционирования, а не дегидрирования. Количественное сравнение скоростей друх реакций по расчетным данным показывает, что при 292° С диспропорционирование протекает в 4500 раз быстрее, чем дегидрирование.

4. Полученные закономерности подтверждают вероятность участия стадии диспропорционирования циклогексена в ступенчато протекающем процессе дегидрирования циклогексана на платине.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Лаборатория гетерогенного
катализа

Поступила
25.X.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Щеглова и М. Я. Каган, Журн. физ. химии, **23**, 1083, 1949.
2. I. G. Aston, I. Szasz, H. Fink, J. Am. Chem. Soc., **65**, 1135.
3. Г. С. Павлов, ЖРФХО, **58**, 1311, 1926.
4. Н. А. Щеглова, Диссертация. Физико-химический институт им. Карпова. М. 1948.
5. Г. Д. Гальперн и Е. В. Виноградова, Химия твердого топлива, **8**, 384, 1937.
6. М. Я. Каган и Р. М. Флид, Журн. физ. химии, **20**, 6, 503, 1946.
7. А. А. Алчуджан и А. А. Введенский, ЖОХ, **15**, 415, 1946.

К МЕТОДИКЕ ВЫЧИСЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ И АКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ СПИРТОВ И ЖИРНЫХ КИСЛОТ В ДИФЕНИЛАМИНЕ

Г. Г. Девятых, А. В. Шамфилов

I. Определение активности дифениламина

Одним из наиболее простых способов определения активности является ее вычисление по данным понижения точки замерзания раствора [1] из уравнения:

$$\ln a_1 = -\frac{L_0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) - \frac{C_p^L - C_p^S}{R}\left(\ln\frac{T_0}{T} + 1 - \frac{T_0}{T}\right), \qquad (1)$$

где a_1 — активность растворителя в точке замерзания раствора, L_0 — молярная скрытая теплота замерзания чистого растворителя, T_0 — температура замерзания чистого растворителя, T — температура замерзания раствора, R — газовая постоянная, C_p^L и C_p^S — молярные теплоемкости соответственно жидкого и твердого растворителя при постоянном давлении.

Уравнение получено при допущении, что разность теплоемкостей не зависит от температуры [2]. Обозначая понижение точки замерзания через $\theta = T_0 - T$ и проведя небольшие преобразования, получим:

$$\ln a_1 = -\frac{L_0}{RT_0^2}\,\theta - \frac{\theta^2}{T_0^2}\left(\frac{L_0}{RT_0} - \frac{1}{2}\,\frac{C_p^L - C_p^S}{R}\right). \qquad (1a)$$

Принимая для дифениламина [3,4]

$$L_0 = 4{,}27 \pm 0{,}21 \text{ ккал/моль}, \quad T_0 = 326 \pm 0{,}1^\circ \text{ K}$$
$$C_p^L = 76{,}4 \pm 3{,}0 \text{ г-кал/моль}. \quad C_p^S = 57{,}0 \pm 1{,}1 \text{ г-кал/моль},$$

имеем:

$$\ln a_1 = -0{,}02021\,\theta - 0{,}0000145\,\theta^2. \qquad (2)$$

Для оценки величины погрешности, вызываемой неучитыванием членов, содержащих $\left(\frac{\theta}{T_0}\right)^3$ и выше в уравнении (1а), перепишем первый член уравнения (1) следующим образом:

$$\frac{L_0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) = \frac{L_0}{R}\left(\frac{\theta}{T_0^2}\cdot\frac{1}{1 - \frac{\theta}{T_0}}\right).$$

Разложим $\frac{1}{1 - \frac{\theta}{T_0}}$ в ряд по степеням $\frac{\theta}{T_0}$. Это геометрический ряд

$$\frac{1}{1 - \frac{\theta}{T_0}} = 1 + \frac{\theta}{T_0} + \left(\frac{\theta}{T_0}\right)^2 + \cdots + \left(\frac{\theta}{T_0}\right)^{n-1} + R_n,$$

где

$$R_n = \frac{\left(\frac{\theta}{T_0}\right)^n}{1 - \frac{\theta}{T_0}}.$$

Удерживая только два первые члена ряда, получим:

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} = \frac{\theta}{T_0^2}\left(1 + \frac{\theta}{T} + R\right).$$

Отношение R к сумме первых двух членов ряда дает относительную погрешность вычисления первого члена в уравнении (1а). Обозначая ее через ε, имеем:

$$\varepsilon = \frac{R}{1 - \frac{\theta}{T_0}} = \frac{\left(\frac{\theta}{T_0}\right)^2}{\left(1 - \frac{\theta}{T_0}\right)^2}. \qquad (3)$$

Подстановка максимального значения θ, в наших опытах равного 50°, в уравнение (3) дает:

$$\varepsilon_{max} \leqslant 2{,}4\%.$$

Погрешность, вызываемая отбрасыванием членов $\left(\frac{\theta}{T_0}\right)^3$ и выше при разложении в ряд по степеням $\frac{\theta}{T_0}$ выражения $\ln\frac{T}{T_0}$, будет несущественной, поскольку второй член в уравнении (1) гораздо меньше первого члена. Для оценки возможной ошибки, вызываемой неточным измерением T_0, L_0, C_p^L, C_p^S, уравнение (2) удобнее представить в таком виде:

$$\ln a_1 = A\theta + B\theta^2. \qquad (4)$$

Погрешность вычисления A определяется погрешностью определения L_0, которая достигает по литературным данным 5% [3,4].

B представляет собой произведение двух сомножителей, один из которых есть разность:

$$\frac{L_0}{RT} - \frac{1}{2}\,\frac{C_p^L - C_p^S}{R}$$

или в числовых величинах:

$$\begin{array}{r} 6{,}59 \pm 0{,}33 \\ -\ 5{,}05 \pm 1{,}02 \\ \hline 1{,}54 \pm 1{,}35 \end{array}$$

т. е. относительная ошибка вычисления B может достигать 88%. Допустим, что погрешность вычисления B может достигать 100%, и оценим максимальную ошибку, могущую иметь место при вычислении $\ln a_1$, из-за нечетного определения A и B в уравнении (4) при всех значениях θ, имеющих место в нашей работе. Для этого перепишем уравнение (4) в таком виде:

$$\bar{y} = A\theta + B\theta^2,$$

где

$$\bar{y} = \ln a_1.$$

Из свойств полного дифференциала следует:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial A}\right)_B = \theta, \left(\frac{\partial y}{\partial B}\right)_A = \theta^2.$$

Переходя к конечным приращениям, имеем:

$$\Delta\bar{y} = \theta\Delta A + \theta^2\Delta B.$$

Помня, что $\Delta B = B$, оценим величину Δy для ряда значений θ. Результаты вычислений даны в табл. 1.

Таблица 1

Максимальные погрешности вычисления активности дифениламина по понижению точки замерзания раствора

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
θ	$A\theta$	$\Delta A\theta$	$B\theta^2$	$\Delta\bar{y}=\Delta A\theta+B\theta^2$	$\bar{y}=\ln a_1$	$\frac{\Delta\bar{y}}{\bar{y}}$, %	$\frac{\Delta\bar{y}}{A\theta}$, %	$\frac{\Delta a}{a_1}$, %
5	0,1011	0,00505	0,000369	0,00541	0,1062	5,1	5,4	0,5
10	0,2021	0,0101	0,00145	0,0116	0,2036	5,7	5,7	1,2
15	0,3032	0,0152	0,00326	0,0185	0,3055	6,0	6,1	1,9
20	0,4042	0,0202	0,00580	0,0260	0,4100	6,3	6,4	2,6
25	0,5053	0,0253	0,00906	0,0344	0,5144	6,7	6,8	3,4
30	0,6063	0,0303	0,01305	0,0434	0,6194	7,1	7,2	4,3
35	0,7074	0,0354	0,0178	0,0532	0,7252	7,3	7,5	5,3
40	0,8084	0,0404	0,0232	0,0636	0,8316	7,6	7,9	6,4
50	1,011	0,0505	0,0363	0,0868	1,047	8,2	8,6	8,7

Из сравнения граф 7 и 8 видно, что отбрасывание члена с θ^2 мало изменяет точность вычисления $\ln a_1$. С учетом сказанного уравнение для вычисления активности дифениламина примет вид:

$$\ln a_1 = -0{,}02021\,\theta. \tag{5}$$

Уравнением (5) мы и пользовались для вычисления вместо уравнения (2).

Формула (5) дает величину активности в точке замерзания раствора. Для получения значений активности для другой температуры необходимо учесть изменение активности с температурой. Для этого можно воспользоваться формулой

$$\frac{\partial \ln a_1}{\partial T} = -\frac{\bar{L}}{RT^2}, \tag{6}$$

выводимой путем несложных рассуждений (5). Здесь $\bar{L}$ — дифференциальная теплота разбавления, теплота переноса моля дифениламина в бесконечно большое количество раствора данной концентрации [2,5].

В исследованных нами системах влияние температуры на активность не очень велико и ошибка, вызываемая приравниванием значения активности дифениламина в точке замерзания раствора к значению активности при 53°, не должна быть большой. Из (6) следует:

$$\ln a_1'' - \ln a_1' = \Delta \lg a_1 = -\int_{T'}^{T''} \frac{\bar{L}}{2{,}303\,RT^2}\,dT. \tag{7}$$

Здесь a_1'' — активность дифениламина в данном растворе при 53°C, a_1' — активность дифениламина в данном растворе при точке замерзания, T' — температура замерзания раствора.

Для оценки порядка величины $\Delta \lg a_1$ можно взять данные Бозе [6] по теплотам разбавления водных растворов этилового спирта для вы-

числения значений $\Delta \lg a_1$ растворов этилового спирта в дифениламине из формулы (7). Использование этих данных заведомо увеличивает значения $\Delta \lg a_1$, так как теплота разбавления в системе дифениламин — этиловый алкоголь меньше, чем в системе вода — этиловый алкоголь. Результаты вычислений приведены в табл. 2. $\bar{L}$ рассматривалась только как функция состава. Вычисление значений $\Delta \lg a_2$ (7 графа) производилось из соотношения:

$$\Delta \lg a_2 = -\frac{N_1}{N_2} d \lg a_1.$$

Как видно из табл. 2, даже принятие повышенных значений теплоты разбавления дает небольшую поправку к значению $\lg a_2$ или a_2.

Таблица 2

Ошибки вычисления активности растворов этилового спирта в дифениламине, вызванные неучитыванием теплоты разбавления

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
N_2	θ	$-\lg a_1$	L г-кал/моль	$\Delta \lg a_1$	$\frac{\Delta \lg a_1}{\lg a_1}$, %	$\Delta \lg a_2$	$\frac{\Delta a_2}{a_2}$, %
0,1	4,7	0,0413	254	0,00114	2,7	0,0104	1,0
0,2	7,9	0,0694	324	0,00338	4,8	0,0135	1,4
0,3	10,4	0,0913	311	0,00509	5,6	0,0120	1,2
0,4	12,3	0,1080	303	0,00635	5,9	0,0093	0,93
0,5	14,0	0,1229	295	0,00752	6,1	0,0075	0,75
0,6	15,7	0,1378	300	0,00868	6,2	0,0058	0,58
0,7	17,6	0,1536	327	0,01001	6,5	0,0043	0,43
0,8	20,7	0,1817	375	0,0126	6,9	0,0032	0,32
0,9	30,3	0,2660	443	0,0220	8,6	0,0024	0,24

Итак, погрешность вычисления активности в основном обусловлена неточными значениями теплоты плавления дифениламина.

Так как погрешность вычисления a_1 максимального значения достигает при $N_2 = 0{,}9$, то это вызовет небольшую ошибку вычисления a_2, как это видно из табл. 2

2. Вычисление активности спиртов и жирных кислот в дифениламине

Нами были измерены понижения точки замерзания и вычислены активности во всем диапазоне концентраций от $N_2 = 0{,}1$ до $N_2 = 0{,}9$ в следующих системах:

1. Дифениламин — этиловый алкоголь.
2. Дифениламин — изопропиловый алкоголь.
3. Дифениламин — n-бутиловый алкоголь.
4. Дифениламин — изобутиловый алкоголь.
5. Дифениламин — изоамиловый алкоголь.
6. Дифениламин — бензиловый алкоголь.
7. Дифениламин — n-октадециловый алкоголь.
8. Дифениламин — n-масляная кислота.
9. Дифениламин — изовалериановая кислота.

Характеристика примененных препаратов дана ранее [8]. Цифровой материал дан в табл. 7—15.

Методы вычисления активности растворенного вещества по активности растворителя основаны на измененном уравнении Гиббса — Дюгема:

$$d \ln \frac{a_2}{N_2} = -\frac{N_1}{N_2} d \ln \frac{a_1}{N_1}. \qquad (8)$$

Здесь N_1 — молярная доля растворителя, N_2 — молярная доля растворенного вещества, a_1 — активность растворителя, a_2 — активность растворенного вещества. При принятии стандартного состояния по Льюису [5] $\frac{a_2}{N_2} = 1$ при $N_2 = 0$. Уравнение (8) будет иметь вид:

$$\ln \frac{a_2'}{N_2'} = -\int_0^{N_2'} \frac{N_1}{N_2}\, d \ln \frac{a_1}{N_1}.$$

Для интегрирования необходимо знать зависимость $\ln \frac{a_1}{N_1}$ от N_2 во всем интервале концентраций от $N_2 = 0$ до $N_2 = N_2'$, т. е. знать активность растворителя во всех растворах, более разбавленных, чем данный. Зависимость эта дается в виде ряда значений a_1, соответствующих значениям N_2, для которых были экспериментально определены значения активности растворителя. Аналитическое выражение зависимости $\ln \frac{a_1}{N_1}$ от N_2 для целей интегрирования трудоемко, так как связано или с составлением уравнения высокой степени или с применением метода наименьших квадратов. Поэтому обычно прибегают к графическому решению. Откладывая по оси абсцисс значения $\lg \frac{a_1}{N_1}$, а по оси ординат значения $\frac{N_1}{N_2}$, измерением площади можно получить значение $\lg \frac{a_2}{N_2}$. Это принципиально простое решение в вариантах «графического», «особого графического» методов, а также метода непосредственного вычисления активности растворенного вещества по точкам замерзания раствора [5] имеет ряд недостатков, делающих его практически не вполне удобным. Первый недостаток метода состоит в том, что площадь может быть точно вычислена только в том случае, когда имеются экспериментальные точки в области, где раствор подчиняется закону Рауля

$$\frac{a_1}{N_1} = 1,$$

т. е. когда кривая $\frac{N_1}{N_2} - \lg \frac{a_1}{N_1}$ пересекает ось ординат при конечном значении N_2. Если таких точек нет, то приходится прибегать к не очень надежной экстраполяции кривой до пересечения ее с осью ординат, так как кривая $\frac{N_1}{N_2} - \lg \frac{a_1}{N_1}$ асимптотически приближается к оси ординат (см. рис. 1, на котором представлена активность этилового спирта в дифениламине при температуре 53°С).

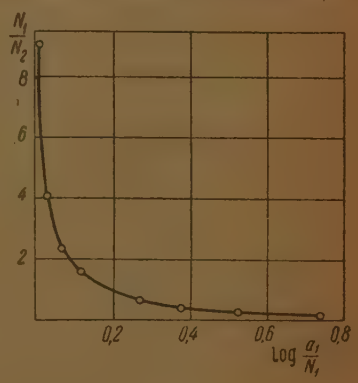


Рис. 1

Поэтому определение площади, описываемой кривой $\frac{N_1}{N_2} - \lg \frac{a_1}{N_1}$, осями ординат и прямой $\lg \frac{a_1}{N_1} = x_1$, где x_1 — значение $\lg \frac{a_1}{N_1}$ в первой экспериментальной точке (в самом разбавленном растворе, для которого имеются опытные значения активности растворителя), становится задачей, практически удовлетворительно неразрешимой. Из-за неточного определения этой площади значения

активности растворенного вещества для всех растворов будут содержать постоянный сомножитель $K \neq 1$, т. е. для растворенного вещества выбирается стандартное состояние, определяемое условием:

$$\frac{a_2}{N_2} = K \text{ при } N_2 = 0.$$

Следовательно, при вычислении активности графическим методом для каждого растворенного вещества выбирается свое индивидуальное стандартное состояние. «Особый графический» метод и метод непосредственного определения активности растворенного вещества через понижение точки замерзания раствора не свободны от этого недостатка, хотя он в них менее выражен. То обстоятельство, что K не равно единице, а для каждого растворенного вещества имеет свое значение, затрудняет сравнение опытного материала. Второе неудобство всех трех перечисленных методов заключается о том, что при пользовании ими трудно определить погрешность вычисления. Использование же активности для практических расчетов требует каждый раз оценки полученных значений. Указанные недостатки выявляются подробнее на примере вычисления активности графическим методом.

Для вычисления площади, описываемой кривой $\frac{N_1}{N_2} - \lg \frac{a_1}{N_1}$ и осями ординат (рис. 2), ее разбивают на ряд простых площадей [7]. Величину ошибки, вызванной экстраполяцией кривой $\frac{N_1}{N_2} - \lg \frac{a_1}{N_1}$ до пересечения с осью ординат, в общем случае указать нельзя. Льюис [5], например, указывает, что расхождение между двумя методами экстраполяции для случая вычисления активности ртути в амальгамах таллия может достигать 10% и более. Так как точки $x_1, x_2, \ldots, x_n$, нанесенные на основании экспериментальных данных, расположены не через равные промежутки, потому что нам заранее неизвестна зависимость a_1 от N_2, то это исключает вычисление площади каким-либо более точным способом, чем способ трапеции. Для оценки возможной ошибки, вызванной заменой дуги AB прямой AB при вычислении простой площади $ABED$, проводим касательные к кривой $FABG$ в точках A и B и вычисляем площадь треугольника ABC. Эта площадь дает возможную максимальную ошибку вычисления простой площади $ABED$. Вычисление площадей таких треугольников представляет длительную операцию. При суммировании простых площадей ошибка вычисления всей площади может достигать значительной величины, как это видно из табл. 3, 4, 5, 6, в которых представлены возможные ошибки вычисления активности этилового и изобутилового спирта по активности дифениламина «графическим» и «особым графическим» методами. Для облегчения расчетов возможная ошибка вычисления активности дифениламина принималась равной нулю, а касательные в точках A и B заменялись секущими FA и GB.

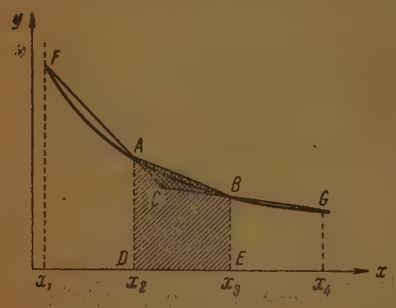


Рис. 2

Как видно из таблиц, «особый графический» метод дает бо́льшую точность, чем «графический» а области малых значений N_2, и меньшую в области больших значений N_2.

Для упрощения оценки возможной погрешности вычисления, а также некоторого ее уменьшения был применен комбинированный метод вычисления активности.

Таблица 3

Вычисление активности этилового спирта в дифениламине «графическим» методом

N_2	θ	$\lg \frac{a_1}{N_1}$	$\Delta \lg \frac{a_1}{N_1}$	$\frac{N_1}{N_2}$	$\frac{N_1}{N_2}$ среднее значение	$\left\lvert \Delta \lg \frac{a_2}{N_2} \right\rvert$	$\Delta\varepsilon$	$-\lg \frac{a_2}{N_2}$	$\frac{a_2}{N_2}$	ε	a_2	$\frac{\Delta a_2}{a_2}$, %
0,1	4,7	0,0045	0,0045	9,000	6,500	0,1495	0,0453	— 0,1495	1,000		0,100	
0,2	8,2	0,0275	0,0230	4,000	3,167	0,1143	0,0124	0,2638	0,709	0,0453	0,142	4,5
0,3	11,0	0,0636	0,0361	2,333	1,917	0,0962	0,0086	0,3600	0,545	0,0637	0,164	6,4
0,4	13,3	0,1138	0,0502	1,500	1,250	0,080	0,0540	0,4404	0,437	0,0723	0,175	7,2
0,5	15,1	0,1781	0,0643	1,000	0,8334	0,0583	0,0043	0,5067	0,363	0,0777	0,182	7,8
0,6	17,1	0,2601	0,0820	0,6667	0,5476	0,0696	0,0033	0,5685	0,310	0,0320	0,186	8,2
0,7	18,8	0,3693	0,1092	0,4285	0,3395	0,0502	0,0067	0,6187	0,270	0,0853	0,189	8,5
0,8	22,5	0,5173	0,1480	0,2500	0,1306	0,0397	0,0071	0,6578	0,241	0,0920	0,193	9,2
0,9	32,5	0,7340	0,2167	0,1111					0,220	0,0991	0,193	9,9

(Примечание: $\Delta \lg \frac{a_1}{N_1}$, $\Delta \lg \frac{a_2}{N_2}$ — изменения $\lg \frac{a_1}{N_2}$ и $\lg \frac{a_2}{N_1}$ при изменении N_2 на 0,1; $\Delta\varepsilon$ — ошибка вычисления простой площади одной трапеции); ε — ошибка вычисления $\lg \frac{a_2}{N_2}$; $\frac{\Delta a_2}{a_2}$ — относительная ошибка вычисления a_2.

Таблица 4

Вычисление активности этилового спирта в дифениламине «особым графическим» методом

N_2	θ	$-\ln a_1$	$r=\frac{N_2}{N_1}$	$-\ln\frac{a_1}{r}$	$h=\frac{\ln a_1}{r}+1$	$\frac{h}{r}$	$\int_0^r \frac{h}{r}\,dr$	$-\ln\frac{a_2}{r}$	$\lg\frac{a_2}{r}$	$\frac{a_2}{r}$	a_2	$\frac{\Delta a_2}{a_2}$, %
0,1	4,7	0,0950	0,1111	0,8550	0,1450	1,305	0,0725	0,2175	$\bar{1}$,9055	0,795	0,088	
0,2	7,9	0,1597	0,2500	0,6388	0,3612	1,446	0,1636	0,5250	$\bar{1}$,7720	0,592	0,148	0,4
0,3	10,4	0,2102	0,4285	0,4905	0,5094	1,189	0,3989	0,9086	$\bar{1}$,6054	0,403	0,173	1,2
0,4	12,3	0,2486	0,6667	0,3728	0,6272	0,9408	0,6525	1,2797	$\bar{1}$,4442	0,2782	0,185	1,7
0,5	14,0	0,2829	1,000	0,2829	0,7171	0,7171	0,9288	1,6459	$\bar{1}$,2852	0,193	0,193	2,5
0,6	15,7	0,3173	1,500	0,2115	0,7885	0,5257	1,2395	2,0280	$\bar{1}$,1197	0,132	0,197	4,2
0,7	17,6	0,3537	2,333	0,1516	0,8475	0,3632	1,6099	2,4564	$\bar{2}$,9332	0,0857	0,200	5,9
0,8	20,7	0,4183	4,000	0,1046	0,8954	0,2239	2,0992	2.9946	$\bar{2}$,6994	0,0501	0,200	10,7
0,9	30,3	0,6124	9,000	0,0680	0,9320	0,1035	2,9152	3,8472	$\bar{2}$,3292	0,0213	0,192	29,9

Примечание. $\frac{\Delta a_2}{a_2}$ — относительная ошибка вычисления активности спирта.

Таблица 5

Вычисление активности изобутилового спирта в дифениламине «графическим» методом

N_2	0	$\lg \frac{a_1}{N_1}$	$\Delta \lg \frac{a_1}{N_1}$	$\frac{N_1}{N_2}$	$\frac{N_1}{N_2}$ среднее значение	$\left\lvert \Delta \lg \frac{a_2}{N_2} \right\rvert$	$\Delta\varepsilon$	$-\lg \frac{a_2}{N_2}$	ε	$\frac{a_2}{N_2}$	a_2	$\frac{\Delta a_2}{a_2}$, %
			0,0045					0,0000		1,000	0,100	
0,1	4,7	0,0045		9,000								
			0,0204		6,500	0,1326	0,0451	0,1326	0,0451	0,737	0,147	4,5
0,2	8,2	0,0249		4,000								
			0,0335		3,167	0,2387	0,0104	0,2387	0,0555	0,577	0,173	5,6
0,3	11,0	0,0584		2,333								
			0,0467		1,917	0,3282	0,0083	0,3282	0,0638	0,470	0,188	6,4
0,4	13,3	0,1051		1,500								
			0,0634		1,250	0,4075	0,0054	0,4075	0,0692	0,391	0,196	6,9
0,5	15,1	0,1685		1,000								
			0,0793		0,8334	0,4736	0,0041	0,4726	0,0733	0,336	0,202	7,3
0,6	17,1	0,2478		0,0667								
			0,1101		0,5476	0,5339	0,0032	0,5339	0,0765	0,292	0,204	7,7
0,7	18,8	0,3579		0,4285								
			0,1436		0,3395	0,5827	0,0037	0,5827	0,0802	0,261	0,209	8,0
0,8	22,5	0,5015		0,2500								
			0,2133		0,1806	0,6212	0,0000	0,6212	0,0802	0,239	0,215	8,0
0,9	32,5	0,7148		0,1111								

Примечание. $\Delta \lg \frac{a_1}{N_1}$, $\Delta \lg \frac{a_2}{N_2}$ — изменения $\lg \frac{a_1}{N_1}$ и $\lg \frac{a_2}{N_2}$ при изменении N_2 на 0,1; $\Delta\varepsilon$ — ошибка вычисления простой площади (одной трапеции); ε — ошибка вычисления $\lg \frac{a_2}{N_2}$; $\frac{\Delta a_2}{a_2}$ — относительная ошибка вычисления a_2

Таблица 6

Вычисление активности изобутилового спирта в дифениламине «особым графическим» методом

N_2	θ	$-\ln a_1$	$r=\frac{N_2}{N_1}$	$-\ln\frac{a_1}{r}$	$h=\frac{\ln a_1}{r}+1$	$\frac{h}{r}$	$\int_0^r \frac{h}{r}\,dr$	$-\ln\frac{a_2}{r}$	$\lg\frac{a_2}{r}$	$\frac{a_2}{r}$	a_2	$\frac{\Delta a_2}{a_2}$, %
0,1	4,7	0,0950	0,1111	0,8550	0,1449	1,305	0,0724	0,2173	$\bar{1}$,9056	0,795	0,088	
0,2	8,2	0,1657	0,2500	0,6628	0,3372	1,349	0,2587	0,5939	$\bar{1}$,7421	0,552	0,138	1,3
0,3	11,0	0,2223	0,4285	0,5187	0,4813	1,123	0,4864	0,9677	$\bar{1}$,5797	0,380	0,163	1,9
0,4	13,3	0,2688	0,6667	0,4032	0,5968	0,895	0,7766	1,3234	$\bar{1}$,4252	0,266	0,177	2,4
0,5	15,1	0,3052	1,000	0,3152	0,6948	0,695	0,9916	1,6864	$\bar{1}$,2676	0,185	0,185	3,2
0,6	17,1	0,3456	1,500	0,2304	0,7694	0,513	1,3096	2,0790	$\bar{1}$,0971	0,125	0,188	5,0
0,7	18,8	0,3799	2,333	0,1629	0,8371	0,359	1,6729	3,5100	$\bar{2}$,9100	0,0813	0,189	7,2
0,8	22,5	0,4547	4,000	0,1137	0,8863	0,222	2,1579	3,0442	$\bar{1}$,6778	0,0476	0,190	10,8
0,9	32,5	0,6568	9,000	0,0730	0,9270	0,103	2,9729	2,8999	$\bar{2}$,3063	0,0202	0,182	32,3

Примечание. $\frac{\Delta a_2}{a_2}$ — относительная ошибка вычисления активности спирта.

Активность растворителя легко вычисляется по активности растворенного вещества «графическим» методом из уравнения (8), если его решить относительно $\lg \frac{a_1}{N_1}$. Можно допустить, что кривая $\frac{N_2}{N_1} - \lg \frac{a_2}{N_2}$, имея плавный ход, выходит из начала координат, если стандартное состояние выбрать по Льюису примерно так, как изображено на рис. 3. Если бы площадь вычислялась методом трапеции, то кривая OE заменялась бы ломаной $OACE$. Каждая простая площадь, например $ACDB$, вычислялась бы так:

$$S = \frac{1}{2}(AB + CD)\,BD. \qquad (9)$$

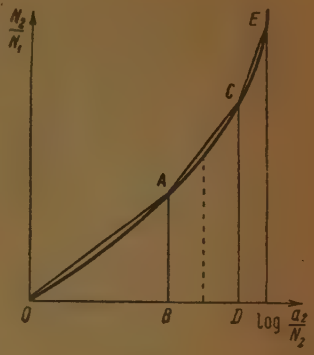


Рис. 3

Если бы в уравнении (9) были известны S, AB и CD, то можно было бы найти BD. Так мы поступали при вычислении активности растворенного вещества по активности растворителя: зная приращение $\lg \frac{a_1}{N_1}$ и соответствующие значения $\frac{N_2}{N_1}$, находим изменение $\lg \frac{a_2}{N_2}$. Этот способ расчета применен в нашей работе [8]. К удобствам этого приема следует отнести его простоту, а также то, что если при «графическом» методе вычисления от замены всей площади площадями нескольких трапеций получаются большие значения — $\lg \frac{a_2}{N_2}$, а следовательно, меньшие значения a_2, то в примененном нами методе, наоборот, получаются большие значения a_2. Отсюда истинное значение активности должно лежать между значениями активности, полученными «графическим» и обсуждаемым методами. Сравнивать эти два ряда значений a_2 мы не имеем возможности из-за неточного определения площади до первой экспериментальной точки. В тех случаях, когда выбор стандартного состояния не существен, а важен только ход изменения активности по концентрации, дальнейшее решение просто. Пусть кривые OA и OB на рис. 4 обозначают концентрационную зависимость активности, полученной указанными двумя методами.

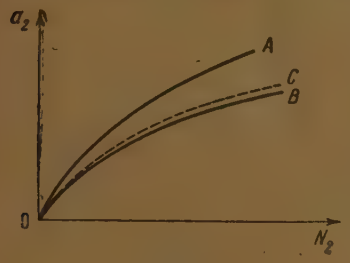


Рис. 4

Изменением масштаба по оси ординат для какой-либо кривой (в данном случае для кривой OA) можно совместить их, например, в первой экспериментальной точке. Изменение активности с концентрацией будет изображаться кривой, лежащей между OB и OC; OC — кривая, полученная изменением масштаба для кривой OA.

Для получения значений активности с сохранением стандартным состоянием состояния бесконечного разбавления необходимо исключить K-сомножитель, входящий в значения a_2, из-за неточного определения площади до первой экспериментальной точки. Мы пользовались для этого следующим методом. Пусть зависимость активности от концентрации выражается уравнением

$$a_2 = f(N_2).$$

Таблица 7

Активность этилового спирта в дифениламине

I	II	III	IV	V	VI	VII
N_2	θ	$a_{2г}$	$a_{2к}$	$a^*_{2к}$	$a^*_{2г}$	$a^*_{2средн.}$
0,1	4,7	0,100	0,083	0,075	0,071	0,073
0,2	7,9	0,142	0,124	0,112	0,101	0,107
0,3	10,4	0,164	0,145	0,130	0,116	0,123
0,4	12,3	0,175	0,157	0,141	0,124	0,133
0,5	14,0	0,182	0,164	0,148	0,129	0,139
0,6	15,7	0,186	0,169	0,152	0,132	0,142
0,7	17,6	0,189	0,174	0,156	0,134	0,145
0,8	20,7	0,193	0,178	0,160	0,137	0,149
0,9	30,3	0.193	0,187	0,168	0,141	0,155

Таблица 8

Активность изопропилового спирта в дифениламине

I	II	III	IV	V	VI	VII
N_2	θ	$a_{2г}$	$a_{2к}$	$a^*_{2к}$	$a^*_{2г}$	$a^*_{2средн.}$
0,1	5,1	0,100	0,096	0,077	0,073	0,075
0,2	8,6	0,147	0,148	0,118	0,108	0,113
0,3	11,4	0,173	0,177	0,141	0,126	0,134
0,4	13,8	0,189	0,194	0,155	0,138	0,147
0,5	15,9	0,198	0,204	0,163	0,144	0,154
0,6	17,9	0,204	0,213	0,171	0,149	0,160
0,7	19,7	0,207	0,218	0,175	0,151	0,163
0,8	23,5	0,212	0,225	0,179	0,154	0,167
0,9	34,1	0,219	0,235	0,187	0,160	0,169

Таблица 9

Активность *n*-бутилового спирта в дифениламине

I	II	III	IV	V	VI	VII
N_2	θ	$a_{2г}$	$a_{2к}$	$a^*_{2к}$	$a^*_{2г}$	$a^*_{2средн.}$
0,1	4,5	0,100	0,077	0,076	0,073	0,075
0,2	8,0	0,147	0,119	0,118	0,107	0,113
0,3	10,8	0,173	0,142	0,126	0,133	0,133
0,4	13,2	0,189	0,156	0,154	0,138	0,146
0,5	15,6	0,200	0,167	0,165	0,146	0,156
0,6	17,9	0,206	0,173	0,171	0,150	0,161
0,7	21,6	0,214	0,181	0,179	0,155	0,167
0,8	28,4	0,222	0,189	0,187	0,163	0,175
0,9	42,5	0,233	0,200	0,198	0,170	0,184

Из-за необходимости экстраполяции кривой $\frac{N_1}{N_2} - \lg \frac{a_1}{N_1}$ до пересечения с осью ординат мы получаем эту зависимость в виде

$$a_2 = Kf(N_2). \tag{10}$$

Таблица 10

Активность изобутилового спирта в дифениламине

I	II	III	IV	V	VI	VII
N_2	θ	$a_{2г}$	$a_{2к}$	$a^*_{2к}$	$a^*_{2г}$	$a^*_{2средн.}$
0,1	4,7	0,100	0,083	0,073	0,073	0,073
0,2	8,2	0,167	0,123	0,109	0,107	0,108
0,3	11,0	0,173	0,147	0,130	0,126	0,128
0,4	13,3	0,188	0,160	0,142	0,137	0,140
0,5	15,1	0,196	0,168	0,149	0,143	0,146
0,6	17,1	0,202	0,174	0,154	0,147	0,151
0,7	18,8	0,204	0,178	0,158	0,149	0,154
0,8	22,5	0,209	0,183	0,162	0,153	0,158
0,9	32,5	0,215	0,191	0,169	0,157	0,163

Таблица 11

Активность изоамилового спирта в дифениламине

I	II	III	IV	V	VI	VII
N_2	θ	$a_{2г}$	$a_{2к}$	$a^*_{2к}$	$a^*_{2г}$	$a^*_{2средн.}$
0,1	5,0	0,100	0,086	0,078	0,075	0,077
0,2	8,4	0,149	0,134	0,131	0,117	0,124
0,3	11,0	0,173	0,158	0,153	0,139	0,146
0,4	13,2	0,187	0,173	0,167	0,152	0,160
0,5	15,2	0,196	0,182	0,176	0,160	0,168
0,6	17,9	0,204	0,191	0,184	0,167	0,176
0,7	20,0	0,209	0,196	0,189	0,172	0,181
0,8	25,2	0,215	0,203	0,195	0,178	0,187
0,9	40,5	0,226	0,216	0,207	0,190	0,199

Таблица 12

Активность *n*-октадецилового спирта в дифениламине

I	II	III	IV	V	VI	VII
N_2	θ	$a_{2г}$	$a_{2к}$	$a^*_{2к}$	$a^*_{2г}$	$a^*_{средн.}$
0,01	0,40	0.0100	0,0068	0,0084	0,0082	0,0083
0,02	0,80	0,0172	0,0118	0,0145	0,0141	0,0143
0,03	1,20	0,0238	0,0163	0,0200	0,0195	0,0198
0,04	1,60	0,0298	0,0201	0,0247	0,0244	0,0246
0,05	2,00	0,0353	0,0243	0,0299	0,0290	0,0295
0,06	2,35	0,0399	0,0274	0,0337	0.0327	0,0332
0,07	2,65	0,0435	0,0300	0,0369	0,0356	0,0363
0,08	2,90	0,0463	0,0328	0,0391	0,0379	0,0385
0,09	3,10	0,0483	0,0333	0,0410	0,0395	0,0403
0,10	3,30	0,0501	0,0365	0,0424	0,0410	0,0417
0,20	4,80	0,0570	0,0426	0,0524	0,0467	0,0496

Для того чтобы определить K, можно использовать условие выбора стандартного состояния в дифференциальной форме:

$$\frac{da_2}{dN_2} = 1 \text{ при } N_2 = 0. \qquad (11)$$

Таблица 13

Активность бензилового спирта в дифениламине

I	II	III	IV	V	VI	VII
N_2	θ	$a_{2г}$	$a_{2к}$	$a^*_{2к}$	$a^*_{2г}$	$a^*_{2средн.}$
0,1	4,8	0,100	0,086	0,086	0,081	0,085
0,2	9,2	0,166	0,146	0,146	0,140	0,143
0 3	12,8	0,205	0,184	0,184	0,172	0,178
0 4	17,0	0,240	0,216	0,216	0,201	0,209
0,5	21,9	0,263	0,237	0,237	0,221	0,229
0,6	28,6	0,298	0,271	0,271	0,250	0,261
0,7	36,0	0,322	0,293	0,293	0,271	0,282
0,8	50,6	0,354	0,324	0,324	0,297	0,311

Таблица 14

Активность *n*-масляной кислоты в дифениламине

I	II	III	IV	V	VI	VII
N_2	θ	$a_{2г}$	$a_{2к}$	$a^*_{2н}$	$a^*_{2г}$	$a^*_{2средн.}$
0,1	3,1	0,100	0,044	0,059	0,057	0,058
0,2	5,6	0,115	0,055	0,068	0,071	0,070
0,3	8,4	0,144	0,070	0,085	0,090	0,088
0,4	11,6	0,162	0,079	0,095	0,102	0,099
0,5	15,6	0,178	0,088	0,105	0,113	0,109
0,6	20,2	0,192	0,095	0,113	0,123	0,118
0,7	25,4	0,202	0,101	0,119	0,130	0,125
0,8	36,5	0,218	0,109	0,129	0,141	0,135
0,9	57,5	0,233	0,118	0,137	0,152	0,145

Таблица 15

Активность изовалериановой кислоты в дифениламине

I	II	III	IV	V	VI	VII
N_2	θ	$a_{2г}$	$a_{2к}$	$a^*_{2к}$	$a^*_{2г}$	$a^*_{2средн.}$
0,1	2,5	0,100	0,035	0,074	0,074	0,074
0,2	5,6	0,155	0,052	0,112	0,107	0,110
0,3	8,4	0,173	0,064	0,137	0,128	0,133
0,4	10,8	0,188	0,070	0,151	0,139	0,165
0,5	13,8	0,202	0,076	0,163	0,149	0,156
0,6	17,8	0,212	0,080	0,172	0,157	0,165
0,7	23,6	0,225	0,085	0,183	0,167	0,175
0,8	31,6	0,237	0,090	0,193	0,175	0,184
0,9	52,3	0,259	0,097	0,209	0,192	0,201

Использовав условие (11) и уравнение (10), получим:

$$\frac{da_2}{dN_2} = Kf'(N_2) = 1 \text{ при } N_2 = 0.$$

Отсюда

$$K = \frac{1}{f'(N_2)_{N_2=0}} \tag{12}$$

Практически это осуществлялось следующим образом: вычислялась активность «графическим» и предложенным нами методом. Первые четыре точки, включая и начало координат, описывались с помощью интерполяционной формулы Лагранжа, а затем из условия (12) определялось значение K. Полученные данные сведены в табл. 7—15. Материал по определению точек замерзания был частично использован в наших работах по изучению поверхностной активности спиртов и жирных кислот в дифениламине [8].

В табл. 7—15 приведены значения активности до и после исключения K для всех исследованных нами веществ. В этих таблицах использованы следующие обозначения: $a_{2г}$ — значения активности, полученные «графическим» методом; $a_{2к}$ — значения активности, полученные обсужденным в этой работе методом. $a^*_{2г}$, $a^*_{2к}$ — соответствующие значения активности после исключения K, $a^*_{2средн.}$ — среднее значение активности.

Как видно из таблиц, при исключении K значения активности, полученные указанными двумя методами, удовлетворительно совпадали, что говорит о надежности предлагаемого нами метода для исключения K. Некоторые расхождения в значениях $a_{2к}$ по сравнению с ранее данными [8] обусловлены тем, что формула (5) отличается от ранее данной [8], отсутствием члена с θ^2 и величиной коэффициента при θ. Это вызвано анализом литературных данных по теплоте плавления дифениламина. Значительное расхождение в значениях активности изоамилового n-октодецилового спиртов и кислот объясняется тем, что для изоамилового спирта и кислот ранее использовались экспериментальные точки в области больших разбавлений, что приводило к иному значению K, а активность n-октодецилового спирта ранее вычислялась «особым графическим» методом.

В работе Удовенко и Фрид [9] общий ход зависимости активности от концентрации в изученных ими системах спиртов в дихлорэтане напоминает таковой для спиртов в дифениламине по нашим данным. Более детальное сравнение затруднено, поскольку авторы стандартным состоянием для спиртов избрали чистый спирт. Все более широкое применение термодинамической активности делает необходимым унификацию и стандартизацию способов и условий расчета, поэтому мы и остановились на этом вопросе.

Мы весьма признательны Ю. И. Неймарк за ряд ценных советов при математической обработке материала.

Выводы

1. Определены понижения точки замерзания растворов для алифатических спиртов и жирных кислот в дифениламине.

2. По этим данным вычислена термодинамическая активность указанных веществ.

3. Предложен «комбинированный» метод вычисления активности растворенного вещества по активности растворителя.

Горьковский индустриальный институт
Лаборатория физической химии
Горький

Поступила
6.XII.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Lewis, Z. Phys. Chem., **61**, 129, 1908.
2. Гугенгейм, Современная термодинамика, Гостехиздат, стр. 94, 1941.
3. Landolt-Bornstein. Physikalische-chemische Tabellen, Zweiter Teil, S. 1913, Berlin 1931.
4. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин. Изд. 1933 г., X, стр. 326, 301, 379.
5. Г. Льюис и М. Рэндал, Химическая термодинамика, ОНТИ, стр. 218, 1936.
6. E. Bose, Z. phys. Chem., **58**, 585, 1907.
7. А. Н. Крылов, Лекции о приближенных вычислениях, стр. 68, Ленинград, 1933.
8. Г. Г. Девятых, А. В. Памфилов, Г. Л. Старобинец, Журн. физ. хим., **22**, 1072, 1240 (1948).
9. В. В. Удовенко, У. Б. Фрид, Журн. физ. хим., **22**, 1263, 1948.

ДВИЖЕНИЕ ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

5. ОПЫТНАЯ ПРОВЕРКА УРАВНЕНИЙ ДВИЖЕНИЯ КАПЕЛЬ РТУТИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

И. А. Багоцкая

В настоящей работе было подвергнуто экспериментальной проверке основное уравнение теории движения заряженных поверхностей Фрумкина — Левича [1], определяющее скорость движения ртутных капель U в электрическом поле в вязком растворе электролита в зависимости от плотности зарядов в двойном слое и электропроводности раствора

$$U = \frac{\varepsilon a E}{2\mu + 3\mu' + \varepsilon^2/\varkappa}, \tag{1}$$

где a — радиус капли, E — напряженность поля, ε — плотность электрических зарядов в двойном слое на поверхности капли, μ' — вязкость ртути, μ и $\varkappa$ — соответственно вязкость и электропроводность раствора.

При выводе этой формулы делаются следующие предположения. Ртутная капля рассматривается как идеально поляризуемая, т. е. принимается, что полностью отсутствует переход ионов с поверхности капли в раствор и обратно. Благодаря металлической проводимости ртути потенциал внутри капли остается постоянным. Далее теория предполагает, что нарушение равномерного распределения зарядов под действием внешнего электрического поля относительно мало и что число Рейнольдса меньше единицы.

При малых значениях отношения $\frac{\varepsilon^2}{\varkappa(2\mu + 3\mu')}$ формула (1) переходит в формулу

$$U = \frac{\varepsilon a E}{2\mu + 3\mu'}. \tag{2}$$

При таком режиме движения скорость электрокапиллярного движения ртути лишь численным коэффициентом отличается от скорости движения жидкого шарика в электрическом поле в изолирующей среде, несущего на себе свободный заряд ε. Как известно, последняя определяется соотношением

$$U = \frac{\varepsilon a E}{2\mu + 3\mu'} \cdot \frac{2(\mu + \mu')}{\mu}.$$

При втором режиме движения, когда отношение $\frac{\varepsilon^2}{\varkappa(2\mu + 3\mu')} \gg 1$,

$$U = \frac{\varkappa a E}{\varepsilon} \tag{3}$$

и скорость убывает с возрастанием плотности зарядов в двойном слое. При $\varepsilon_{max} = \sqrt{\varkappa(2\mu + 3\mu')}$ U проходит через максимум

$$U_{max} = \frac{\varepsilon a E}{2(2\mu + 3\mu')}.$$

Если условие идеальной поляризуемости не будет выполнено, то в формуле (1) надо ввести поправку, которая уменьшает скорость движения [1].

Христиансен [1] описал полуколичественные опыты по движению ртутных капель в растворе электролита в электрическом поле. Наблюденные им скорости намного превышали скорости обычных электрокинетических движений. Данные Христиансена, однако, не могут быть использованы для проверки уравнения (1). В последующих работах [3] наблюдение над движением капель ртути было применено только для определения условий, при которых ε, а следовательно, и U обращаются в нуль.

Экспериментальная часть

В этой работе измерения проводились в приборе, изображенном на рис. 1, служившем для определения величины отклонения падающих капель ртути от вертикали под действием электрического поля. Под давлением ртутного столба ртуть вытекала из оттянутого капилляра A каплями радиуса 0,036 см в раствор KBr в глицерине. Период капания равнялся приблизительно 0,9—1,0 сек., вязкость применявшихся растворов при 21—22° 2,6—3,3 пуаза, скорость падения капель в поле силы тяжести около 1,2—1,3 см/сек. Таким образом число Рейнольдса было порядка 0,04. Падающие капельки образовывали столб из ртутных капель вдоль оси прибора, следуя друг за другом на расстоянии примерно 1,3 см.

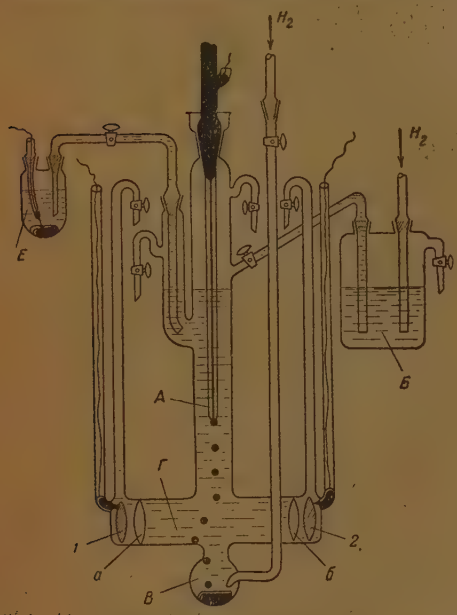


Рис. 1. Прибор для определения подвижности ртутных капель в горизонтальном электрическом поле

Перед выполнением измерения подогретый для понижения вязкости до 60—70° раствор в течение 6—7 час. насыщался в боковом сосуде $Б$ электролитическим водородом, тщательно очищенным от кислорода над Pd при 300° и высушенным над $CaCl_2$. Кроме того, водород пропускался через раствор при комнатной температуре около суток. Тщательное освобождение раствора от кислорода необходимо для того, чтобы при падении капля не меняла первоначально сообщенного ей заряда.

Прибор для измерений соединялся с водородной установкой стеклянными спиралями на шлифах, смазанных тем же глицерином. Очищенный от кислорода раствор передавливался давлением водорода в сосуд для измерений $В$, предварительно наполненный водородом. Раствор готовился из химически чистого глицерина, не подвергавшегося дальнейшей очистке. Иногда использовался глицерин от предыдущего опыта, находившийся в средней части основной ячейки прибора. Однако, как было замечено, глицерин, однажды использованный в опыте, содержит в себе и после пропускания водорода больше деполяризатора, чем свежий глицерин.

Применявшийся для приготовления растворов KBr дважды перекристаллизовывался и прокаливался до темнокрасного каления. Электропроводность применявшихся растворов менялась от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ ом$^{-1}$ см$^{-1}$. Электропроводность раствора измерялась мостиком Кольрауша, а вязкость — вискозиметром Оставальда при температуре, соответствующей средней температуре опыта. Раствор готовился непосредственно в сосуде $Б$.

Изменение радиуса капель в течение одной серии измерений в зависимости от плотности зарядов на капле и периода капания, а также с изменением вязкости раствора нами не учитывалось, и при вычислениях принималось значение радиуса, определенное предварительно в глицерине близкой вязкости и содержащем растворенный кислород воздуха при той же скорости вытекания. Радиус капель рассчитывался из веса определенного числа капель. Из опытов по определению потенциалов падающих капель

и скорости падения ртутных капель в поле силы тяжести следует, что колебание радиуса в зависимости от плотности зарядов в двойном слое и периода капания не превышают 6—7%. При относительно низкой вязкости растворов, применявшихся в этой работе, как показали предыдущие опыты, изменения радиуса капель, связанные с колебанием вязкости, незначительны.

Для сообщения каплям определенного заряда в цепь, состоящую из вспомогательного электрода, раствора и растущей капли, включался внешний источник э. д. с. Вспомогательным электродом обычно служила ртуть в том же растворе (электрод E). Средняя сила тока заряжения i определялась сильно демпфированным гальванометром с теневой стрелкой, чувствительностью $7{,}1 \cdot 10^{-9}$ А на одно деление шкалы. Величина ε рассчитывалась по формуле $\varepsilon = \frac{i}{A}$, где A — величина поверхности капель, образующихся в единицу времени. Последняя рассчитывалась из периода капания и радиуса капель. Плотность зарядов на поверхности капель менялась от $30—35 \cdot 10^{-6}$ кул/см^2 до $-17—24 \cdot 10^{-6}$ кул/см^2. Дальнейшее продвижение в сторону отрицательных зарядов было невозможно, так как при больших отрицательных зарядах радиус образующихся капелек меняется со временем.

В нижней части основной ячейки прибора, представляющей горизонтально расположенную трубку диаметром 2,6 см и длиной 10 см, пропусканием тока между платиновыми электродами *1* и *2* создавалось постоянное электрическое поле. На расстоянии 0,4—0,5 см от платиновых электродов со стороны, обращенной к средней части прибора, в трубку Γ были впаяны стеклянные фильтры *а* и *б*, которые препятствовали попаданию продуктов электролиза в среднюю часть ячейки.

В конце опыта, продолжавшегося обычно 2—2,5 часа, раствор в приэлектродных пространствах приобретал желтый цвет из-за выделяющегося брома, а сами электроды покрывались пузырьками. Для того чтобы поле в трубке Γ было по возможности однородным, платиновые электроды заполняли почти все сечение трубки и располагались параллельно друг другу. Для избежания влияния включения электрического поля на величину тока заряжения, которое могло бы получиться вследствие прохождения тока между платиновыми электродами и капельным ртутным электродом, все части установки тщательно изолировались эбонитовыми подставками.

Напряжение горизонтального электрического поля E_1 в первом приближении вычислялось из соотношения

$$E_1 = \frac{I}{\varkappa S}, \tag{4}$$

где S — площадь сечения горизонтальной трубки Γ и I — сила тока, текущего через раствор между платиновыми электродами. Сила тока I измерялась миллиамперметром чувствительностью $5 \cdot 10^{-6}$ и $20 \cdot 10^{-6}$ А на одно деление шкалы. Вычисление напряжения поля через измеренную силу текущего тока позволяло не учитывать падение потенциала на самих платиновых электродах. Напряжение электрического поля менялось от 1,8 до 0,25 V/см, так что падение потенциала в растворе вдоль диаметра капельки не превышало 0,1 V.

Весь прибор помещался в стеклянный термостат большой емкости с плоскопараллельными стенками. Постоянство температуры в термостате поддерживалось в пределах 0,2—0,3°.

Подвижность ртутных капель в электрическом поле определялась по отклонению их от вертикальной траектории, соответствующей движению капель при выключенном электрическом поле. Отклонение отсчитывалось на уровне дна трубки Γ горизонтальным микроскопом, окуляр которого был снабжен микрошкалой. Все поле зрения микроскопа делилось на 100 делений. Цена деления шкалы равнялась 0,052 см. Отсчет делений производился с точностью 0,3 деления шкалы окуляра. Сначала определялось отклонение капли при одном направлении поля, затем направление поля менялось и определялось отклонение капли в другую сторону при той же силе тока I. За меру отклонения капли принималась половина общего отклонения при переключении тока. При таком способе отсчета избегалась ошибка, связанная с неточностью определения положения пути вертикального падения капли без поля.

Капли с небольшой плотностью отрицательных зарядов не следуют строго одна за другой в электрическом поле и дают небольшой разброс отклонений (в пределах одного деления шкалы окуляра). В этом случае бралось среднее значение отклонения.

Скорость вертикального падения ртутных капель v' при каждом заряде определялась секундомером по времени прохождения ими всех 100 делений шкалы окуляра. При этом часть пути, проходимого каплей, приходилась на вертикальную трубку и ее продолжение за трубкой Γ, в то время как для нас было важно определить скорость вертикального падения капли v в горизонтальной трубке Γ. Однако определение скорости вертикального падения капли непосредственно в трубке Γ было неудобно, так как время прохождения каплей вертикального диаметра трубки Γ было мало. Для определения поправки, учитывающей влияние стенок на скорость вертикального падения капли в наших условиях, нами были измерены значения скоростей v' и v в более вязком растворе электролита в глицерине. Оказалось, что в среднем $v = 1{,}10v'$.

Сила накладываемого электрического поля была такова, что скорость капель в электрическом поле не превышала 30% от скорости вертикального падения.

Влияние стенок прибора и гидродинамического взаимодействия капель в столбе на скорость их движения в электрическом поле нами не учитывалось.

Распределение электрического поля в трубке *Г* было проверено зондом, представляющим собой два неполяризующихся бромсеребряных электрода, имеющих форму проволочек диаметром 0,03 см и длиной в 0,2 см, впаянных параллельно друг другу в тонкие стеклянные трубочки на расстоянии 1,02 см. Между платиновыми электродами *1* и *2* включалось электрическое поле, измерялась сила тока *I* и одновременно катодным вольтметром чувствительностью $5 \cdot 10^{-3}$ V на одно деление шкалы измерялось падение потенциала в растворе между бромсеребряными электродами зонда, плоскость расположения которых лежала по направлению прохождения силовых линий поля. Измерения проводились в 1*N* растворе KBr.

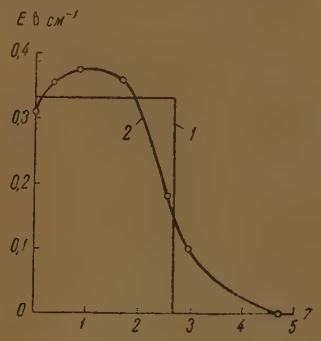


Рис. 2. Распределение электрического поля в горизонтальной трубке *Г* в 1*N* KBr в глицерине. *1* — вычисленное теоретически, *2* — определенное на опыте; $\varkappa = 8{,}7 \cdot 10^{-4}$; $I = 16 \cdot 10^{-4}$ A

Результаты одного из таких измерений приведены на рис. 2. На оси абсцисс рисунка приведены расстояния по вертикали z, отсчитанные от уровня дна прибора вверх, на оси ординат — напряжение поля E на 1 см длины. Кружками обозначены значения напряжения, определенные на опыте зондом (кривая *2*), сплошной линией — вычисленные по формуле (4) (кривая *1*).

Из рисунка видно, что поле в средней части трубки *Г* неоднородно и сложным образом меняется по мере передвижения вдоль вертикальной оси прибора, в то время как рассчитанное по формуле (4), очевидно постоянно на протяжении всего вертикального диаметра трубки *Г* и равняется при данных условиях опыта 0,334 V см. Электрическое поле заходило в вертикальную трубку ячейки, однако при использованных нами полях практически не задевало конца капилляра, находившегося на расстоянии 3 см от горизонтальной трубки *Г*.

Для сравнения теории с опытом из наблюденной величины горизонтального отклонения капель ртути l вычислялась величина U — «подвижность» капель при $a = 1$, равная

$$U = \frac{\varepsilon}{2\mu + \varepsilon^2/\varkappa}. \tag{5}$$

Членом $3\mu'$ по сравнению с 2μ можно в нашем случае пренебречь, так как вязкость ртути в 10^3 раз меньше вязкости глицерина.

Обозначим через dz элемент вертикального пути капли, считая $z = 0$ на уровне отсчета отклонений, и через E_z напряжение поля в точке z, тогда

$$l = \int U\,dt = \frac{1}{v}\int U\,dz = \frac{aU}{v}\int E_z\,dz, \tag{6}$$

где v — скорость вертикального падения капли. Интеграл $\int E_z dz$ можно найти из площади под кривой *2* (рис. 2) и осью абсцисс. В этом случае пришлось бы, однако, выполнять измерения с зондом для каждого раствора в отдельности. Удобнее было потому использовать величину E_1, т. е. напряжение поля, которое бы получалось, если бы линии тока не заходили в вертикальную трубку и поле было строго

однородным. При этих предположениях, очевидно, отклонение l_1 равнялось бы

$$l_1 = aU\,E_1 D,$$

где D — диаметр горизонтальной трубки Γ.

Обозначим отношение $E_1 D$ — площади под прямой *1* к площади под кривой *2* через K

$$K = \frac{E_1 D}{\int E z dz}.$$

Отношение K, очевидно, уже не зависит от электропроводности раствора. Из формулы (6) следует, что

$$U_{\text{набл.}} = K \frac{lv}{aE_1 D}. \tag{7}$$

K оказалось равным 1,08 — 1,13 в зависимости от способа проведения кривой *2* в области больших значений z. Таким образом можно было принять, что поправка K, учитывающая неоднородность электрического поля в горизонтальной трубке K, приблизительно компенсируется поправкой на влияние стенок прибора на скорость падения капель в поле силы тяжести.

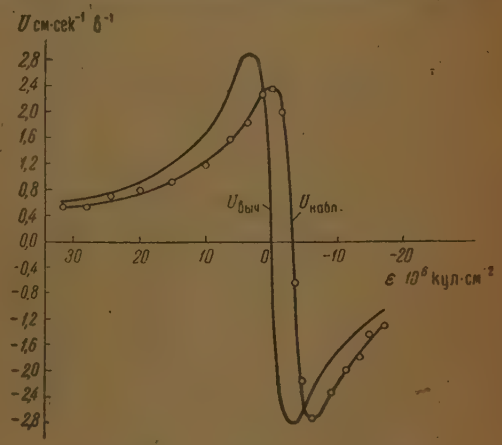


Рис. 3. Зависимость подвижности ртутных капель в электрическом поле от плотности зарядов в 0,02 N KBr в глицерине: $\varkappa = 1{,}9 \cdot 10^{-5}$, $\mu = 2{,}8$; ○○○ — наблюденные значения подвижности; — вычисленные значения подвижности

На рис. 3, 4 и 5 приведены кривые, изображающие наблюденную зависимость подвижности ртутных капель от плотности зарядов в двойном слое, а также кривые, вычисленные по формуле (5) при различных значениях электропроводности раствора. Как видно из приведенных рисунков, в согласии с теорией наблюденная на опыте подвижность ртутных капель в одном и том же растворе вначале возрастает с ростом абсолютного значения заряда на капле, а затем начинает падать. По мере перехода от концентрированных растворов к разбавленным максимальное значение подвижности ртутных капель убывает как на положительной, так и на отрицательной ветви; максимум, полностью отсутствующий в концентрированных растворах, становится все более и более четким.

Однако во всех растворах наблюденные значения подвижности ртутных капель сдвинуты в сторону отрицательных зарядов относительно теоретических. Значение подвижности ртутных капель проходит через нуль не при нулевом заряде, как это следует ожидать по теории, а при небольшом отрицательном заряде, равном примерно $3 - (-6) \cdot 10^{-6}$ кул/см². С аналогичным отклонением опытных данных от теории мы уже встречались при изучении зависимости скорости падения ртутных капель и потенциалов падающих капель от плотности зарядов в двойном слое [4]. Так же как и прежде, наблюденные откло-

нения мы склонны объяснить изменением заряда во время падения капли, вызванным действием остатков растворенного кислорода, которые не удается удалить из раствора.

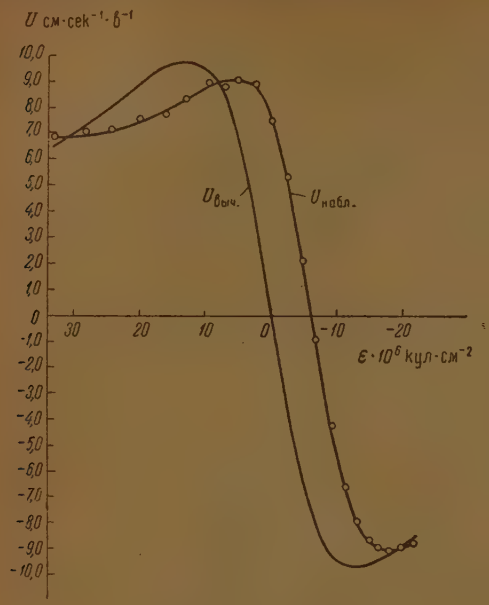


Рис. 4. Зависимость подвижности ртутных капель в электрическом поле от плотности зарядов в 0,5 N KBr в глицерине; $\varkappa = 2{,}47 \cdot 10^{-4}$, $\mu = 3{,}25$; ○○○ — наблюденные значения подвижности; ——вычисленные значения подвижности

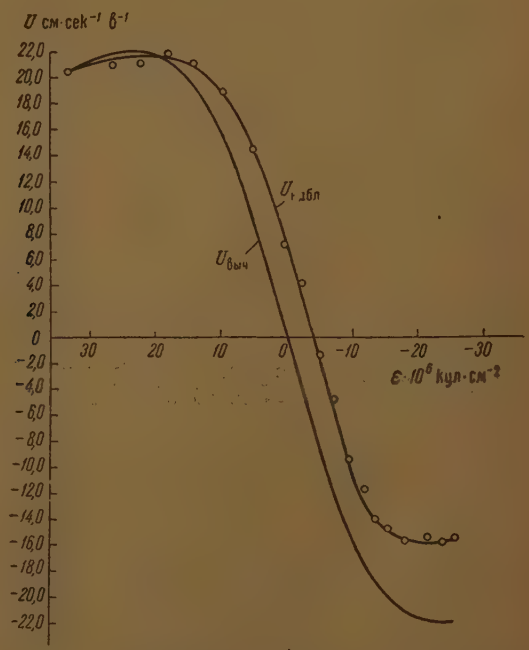


Рис. 5. Зависимость подвижности ртутных капель в электрическом поле от плотности зарядов в 1,5 N KBr в глицерине; $\varkappa = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$, $\mu = 2{,}6$; ○○○—наблюденные значения подвижности;—— вычисленные значения подвижности

В плохо проводящих растворах максимальное значение наблюдаемой на опыте подвижности ртутных капель ниже вычисленного, особенно на положительной ветви (рис. 3). Причина этого расхождения, вероят-

но, сводится к следующему. Максимум подвижности в 0,02 N растворе KBr в глицерине соответствует заряду $\pm 3{,}2 \cdot 10^{-6}$ кул/см² и соответственно потенциалу в двойном слое — 0,11 V на отрицательной ветви и 0,07 V на положительной относительно потенциала точки нулевого заряда (следует из кривой заряжения, снятой в KBr). При применявшихся нами полях падение потенциала на концах капли составляло примерно 0,09 V. Таким образом, если в средней части капли потенциал точно соответствовал максимальной подвижности, то справа и слева он должен был отклоняться от этого значения примерно на 0,045 V с каждой стороны. При крутом ходе кривой U, ε в разбавленных растворах это должно вызвать значительное снижение подвижности капли в целом, особенно на положительной ветви.

В хорошо проводящем растворе на отрицательной ветви максимальное наблюденное значение подвижности также ниже вычисленного (рис. 5). Это, вероятно, связано с каким-то восстановительным процессом, сдвигающим первоначально сообщаемый капле заряд в положительную сторону.

Несмотря на имеющиеся отклонения, совпадение теории с опытом можно считать вполне удовлетворительным, тем более что в расчетах не использовались какие-либо произвольные константы.

Представляется интересным сравнить полученные нами значения подвижности ртутных капель со значениями подвижности твердых шариков при всех прочих одинаковых условиях (явление электрофореза). Скорость электрофоретического движения определяется формулой Смолуховского [5]

$$U = \frac{K \xi E}{4\pi\mu}, \tag{8}$$

где ξ — электрокинетический потенциал, K — диэлектрическая постоянная окружающей среды, остальные обозначения прежние. Если вместо ξ ввести среднюю толщину двойного слоя d, определяемую соотношением $4\pi\varepsilon d = K\xi$, то уравнение (8) переходит в

$$U = \frac{\varepsilon E d}{\mu}. \tag{8'}$$

Принимая $d \simeq 10^{-7}$ см, $\varepsilon = 11 \cdot 10^{-6}$ кул/см² и $\mu = 3{,}25$, мы получим для подвижности твердых шариков в глицерине значение, равное $\sim 3 \cdot 10^{-6}$ см²/сек·V, в то время как наблюденное нами для ртутных капелек радиусом 0,036 см в растворе с $\varkappa = 2{,}47 \cdot 10^{-4}$ равнялось $\sim 0{,}3$ см²/сек·V, т. е. превышало подвижность твердых шариков в 10^5 раз.

Нами были также проведены измерения подвижности ртутных капель в электрическом поле в концентрированных растворах KBr в глицерине в присутствии различных поверхностно-активных веществ.

Нарушение равномерного распределения адсорбированных молекул тангенциальным движением приводит к изменению поверхностного натяжения вдоль поверхности капли и создает этим самым силы, тормозящие тангенциальное движение [6]; вследствие этого подвижность ртутных капель в электрическом поле должна убывать.

В качестве поверхностно-активных веществ нами были использованы пиридин, триметилпиридин и нафтиламин. В 1 M растворе пиридина и в 0,3 M растворе триметилпиридина нам не удалось обнаружить заметного понижения подвижности. Однако в 0,1 M растворе нафтиламина наблюдается заметное торможение тангенциального движения и снижение подвижности ртутных капель как на положительной, так, и в особенности, на отрицательной ветви. Результаты одного из таких наблюдений приведены на рис. 6. Торможение тангенциального движения в растворе, содержащем ту же концентрацию нафтиламина, нами на-

блюдалось при изучении скорости падения ртутных капель в поле силы тяжести.

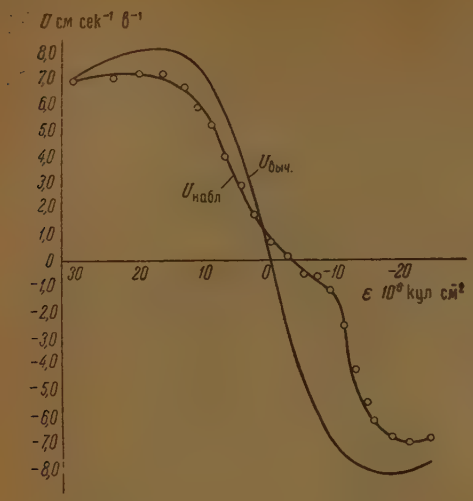


Рис. 6. Зависимость подвижности ртутных капель в электрическом поле от плотности зарядов в двойном слое в 0,1 *M* растворе нафтиламина в 0,7 *N* KBr в глицерине; $\varkappa = 2{,}8 \cdot 10^{-4}$, $\mu = 5{,}2$; ○○○ — наблюденные значения подвижности; ——— вычисленные значения подвижности

Выражаю благодарность А. Н. Фрумкину за внимание и советы при выполнении этой работы.

Выводы

Изучена зависимость подвижности ртутных капель в электрическом поле в растворе электролита в глицерине от плотности зарядов в двойном слое на поверхности капли и электропроводности раствора. В одном и том же растворе при увеличении абсолютного значения заряда подвижность ртутных капель возрастает, проходит через максимум и затем уменьшается. Максимум подвижности хорошо проявляется в растворах средней и низкой проводимости. При увеличении электропроводности раствора подвижность ртутных капель возрастает. Полученные данные количественно подтверждают выводы из теории Фрумкина — Левича.

Скорость электрокапиллярного движения ртутных капель по порядку величины в 10^5 раз превышает скорость электрофоретического движения твердых частиц.

Добавлением нафтиламина удается заметно понизить подвижность ртутных капель в глицерине.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
2.XII.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич, Журн. физ. хим., **19**, 533, 1945. Труды Юбилейной сессии АН СССР, стр. 169, 1945.
2. Christiansen, Ann. Phys., (4), **12**, 1072, 1903.
3. А. Н. Фрумкин, ЖОХ, **49**, 207 (1917); Bodforss, Z. Elektrochem., 29, 127, 1923; Craxford, Phil. Mag., **16**, 268, 1933; Craxford, Gatty a. McKay, Phil. Mag., **23**, 1079, 1937.
4. И. А. Багоцкая и А. Фрумкин, Журн. физ. хим., **21**, 1033, 1947; И. Багоцкая и А. Фрумкин, ДАН, **55**, 135, 1947.
5. Smoluchowski, Graetz, Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus, **2**, S. 385, 1914.
6. А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич, Журн. физ. хим., **21**, 1183, 1947.

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ КРИВЫЕ Cd — Fe-ЭЛЕКТРОДОВ С АКТИВНОЙ ЖЕЛЕЗНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ

А. С. Колосов

Кадмий-железный электрод является отрицательным полюсом кадмийникелевого щелочного аккумулятора и представляет собой единственный применяющийся в технике биметаллический элементный электрод

При разрядке аккумулятора основной процесс на этом электроде есть окисление кадмия.

Кренель и Ли [1] на основании обзора известных данных об электрохимическом поведении кадмия и железа в щелочных растворах и обычных поляризационных кривых Cd—Fe-электродов приходят к заключению, что железо в Cd — Fe-электроде, предохраняя при чередующихся зарядах и разрядах кадмий от агломерации, может участвовать в отдаче емкости электродом. Самохвалов [2] доказал участие железа сняв в отдаче емкости Cd — Fe-электродом, сняв при разряде Cd — Fe-электродов с большим содержанием железа емкость на первой разрядной площадке (рис. 1, площадка *I*), большую рассчитанной по количеству кадмия. Грубе и Детш [3] определили потенциалы покоя Cd, Fe и Cd —Fe-электродов и сняли поляризационные кривые при нормальных плотностях токов. Исходя из факта совпадения значений потенциалов, заряженных Fe- и Cd—Fe-электродов и наличия на кривой анодной поляризации второй площадки (рис. 1, площадка *II*), соответствующей процессу $Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, Грубе и Детш также приходят к выводу об электрохимической активности железа в Cd — Fe-электроде. Однако в противоположность этому, Хауэль [4] отрицает участие железа в токообразующем процессе на Cd — Fe-электроде и действие железа как экспандера для кадмиевой составляющей электрода. Получив идентичные поляризационные кривые для Cd—Fe- и Cd-графитовых электродов, Хауэль приходит к выводу, что железо в Cd — Fe-электроде на любой стадии заряда или разряда находится в металлическом состоянии и что роль его сводится только к увеличению электропроводности препарата.

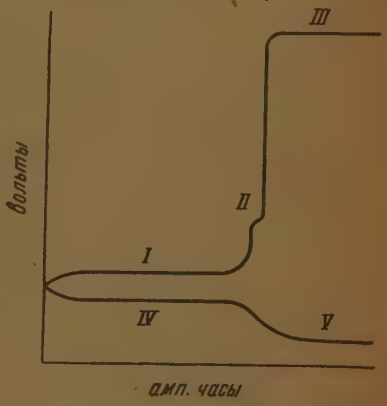


Рис. 1. Схема кривых анодной (*I—II — III*) и катодной (*IV—V*) поляризации Cd — Fe-электродов. Грубе и Детш, Самохвалов и др.)

В работах Самохвалова. Грубе и Детш и других приведены поляризационные кривые Cd — Fe-электродов, показанные схематически на рис. 1.

Площадка *I* кривой анодной поляризации соответствует двум одновременно идущим процессам $Cd \rightarrow Cd^{\cdot\cdot}$ и $Fe \rightarrow Fe^{\cdot\cdot}$, площадка

II—$Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, площадка *III*—выделению кислорода. Кривая катодной поляризации имеет две площадки, из которых площадка *IV* соответствует процессу $Cd^{\cdot\cdot} \rightarrow Cd$, а на площадке *V* одновременно происходят процессы $Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe$ и выделение водорода. Грубе и Детш указывают, что во время разряда электрода на площадке *I* процессы $Fe \rightarrow Fe^{\cdot\cdot}$ и $Cd \rightarrow Cd^{\cdot\cdot}$ не могут быть разделены, так как по их данным потенциал Fe-электрода лишь на 0,03—0,04 V отрицательнее потенциала Cd-электрода, а э. д. с. поляризации при окислении железа больше э. д. с. поляризации при окислении кадмия.

Однако в последние годы появились работы, существенно изменившие взгляды на потенциал Fe-электрода. Фрумкиным [5] были точно разграничены понятия о стационарных и равновесных потенциалах. Платонова и Левина [6] показали, что наблюдаемый потенциал железного электрода в растворе щелочи не является равновесным потенциалом $Fe/Fe^{\cdot\cdot}$, а является стационарным потенциалом железа. Розенцвейг [7] показала, что значение равновесного потенциала $Fe/Fe^{\cdot\cdot}$ приблизительно на 0,05 V отрицательнее стационарного потенциала железа в растворе щелочи.

Используя эти представления и данные о потенциале Fe-электрода, данные Грубе и Детша о потенциале Cd-электрода и сопоставив их с обычными поляризационными кривыми Cd, Fe и Cd — Fe-электродов, можно установить, что величины э. д. с. поляризации этих электродов сравнительно близки. Заметное снижение поляризации обоих этих электродов при уменьшении разрядного тока дает основание предполагать, что при очень низких плотностях тока разряд железной составляющей электрода будет происходить при потенциалах, более отрицательных, чем равновесный потенциал $Cd/Cd^{\cdot\cdot}$, и, следовательно, раздельно от последующего разряда кадмиевой составляющей электрода. При заряде же Cd — Fe-электродов процессы $Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe$ и выделение водорода, по наблюдениям Грубе и других, протекают одновременно и без раздельных площадок на кривой катодной поляризации. Однако по данным Розенцвейг, равновесный потенциал водорода в 5 *N* растворе NaOH лишь на 0,09 V положительнее равновесного потенциала $Fe/Fe^{\cdot\cdot}$. В то же время э. д. с. поляризации процесса выделение водорода значительно превышает э. д. с. поляризации процесса $Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe$. Следовательно, при заряде Cd — Fe-электрода процесс $Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe$ должен происходить, сопровождаясь выделением водорода, но при потенциале более положительном, чем потенциал электрода в конце заряда, когда весь ток тратится на выделение водорода. Это предположение подтверждается также и характером нормальных зарядных кривых чисто железных электродов Fe — Ni-аккумуляторов, имеющих две площадки.

Предполагая, что участие железа в токообразующем процессе должно при известных условиях найти отражение в поляризационных кривых Cd — Fe-электродов, в настоящей работе исследуются поляризационные кривые Cd, Fe- и Cd — Fe-электродов различного состава.

Методика эксперимента

Cd—Fe-препараты различного соотношения Cd/Fe готовились путем смешения окиси кадмия с порошком восстановленного железа.

Окись кадмия получалась путем окисления кислородом воздуха пара кадмия [8]. Состав исходного металлического кадмия: 99,88% Cd, 0,006% Cu, 0,024% Pb. Вследствие наличия в окиси кадмия примеси небольшого количества неокислившегося кадмия анализ окиси показал несколько завышенное содержание кадмия — 89,91%*.

Исходным сырьем для получения порошка восстановленного железа служила лента марки «Армко», содержавшая 0,025% Mn и не содержавшая хрома. Лента растворялась в H_2SO_4, сульфат дважды перекристаллизовывался, прокаливался до Fe_2O_3

* Препарат приготовлен И. П. Самохваловым.

при 750—800°, полученная окись восстанавливалась водородом при 500—550°. Приготовленный таким образом препарат содержал 81,29% железа*.

После тщательного смешения отдельных составляющих полученные Cd—Fe-препараты брикетировались при давлении 460 кг/см², брикеты закладывались в стальные перфорированные оболочки (7,3 × 1,2 см) и гофрировались под таким же давлением.

Приготовленные электроды подвергались формированию током (3 цикла заряд — разряд) в стальных сосудах. Кадмиевые электроды, не содержащие железа, формировались в никелевых сосудах.

Противоположными электродами при формировании служили стенки сосудов.

Электролитом служили растворы NaOH (4,00 *N*) и KOH (4,05 *N*), приготовленные из реактивов марки «ч. д. а.».

После формирования Cd—Fe-электроды помещались в закрытые стеклянные сосуды между двумя окисно-никелевыми аккумуляторными электродами, емкость которых значительно превышала емкость испытуемых Cd—Fe-электродов.

Электродами сравнения служили окисно-ртутные электроды в сосудах обычного типа в растворах щелочей тех же концентраций. Измерение потенциалов производилось при помощи простейшей компенсационной схемы с точностью до 0,5 mV. Контрольные измерения и проверка приборов проведены с потенциометром завода «Эталон».

Результаты измерений

Поляризационные кривые для электродов различного соотношения Cd | Fe в 4 *N* растворе KOH при 20° и нормальных плотностях тока (I заряда = 250 mA, I разряда = 200 mA, поверхность электрода, свободная от токопроводящих ребер, 7,4 см²) показаны на рис. 2**. Состав электродов приведен в табл. 2.

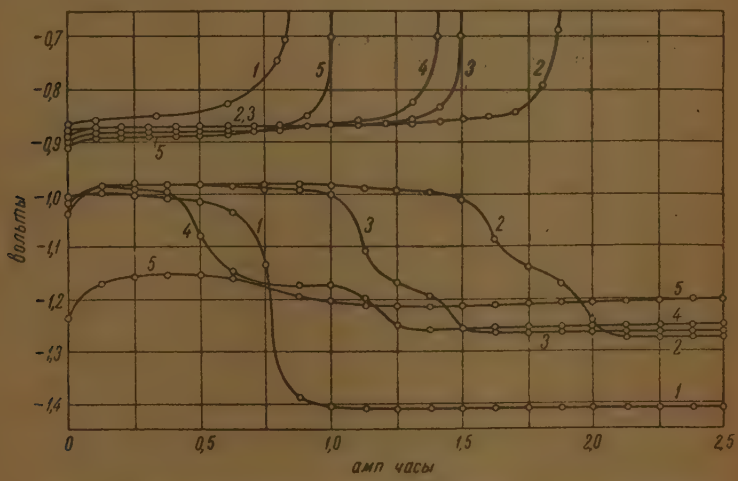


Рис. 2. Поляризационные кривые Cd—Fe-электродов, содержащих различное количество активного железа при нормальной плотности тока

Возможность разряда Fe-составляющей Cd — Fe-электрода при потенциалах более отрицательных, чем равновесный потенциал Cd | Cd⁺⁺, и допустимая при этом плотность тока были установлены опытом по замыканию заряженного Fe-электрода с разряженным Cd-электродом. С этой целью были изготовлены и отформированы два электрода из окиси кадмия (по 4,11 г Cd) и электрод из восстановленной окиси железа (4,98 г Fe). Полностью разряженный Cd-электрод и заряженный Fe-электрод были погружены в 4 *N* раствор KOH и замкнуты на миллиамперметр ($r = 1\Omega$). На рис. 3 приведен график зависимости силы

* Препарат приготовлен В. И. Аксеновой.

** Кривые рис. 2 сняты В. Н. Колосовой.

тока и напряжения на клеммах от времени разряда для получившегося Cd — Fe-элемента, составленного из двух отрицательных электродов двух различных типов щелочных аккумуляторов.

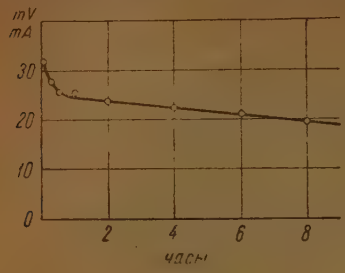


Рис. 3. Разряд Cd—Fe-элемента (на постоянное внешнее сопротивление в 1 Ω)

После девятичасового разряда этого элемента полностью окисленный до этого Cd-электрод оказался вновь восстановленным и с него повторно с окисно-никелевыми противоположными электродами током 125 mA была снята полученная им емкость, составившая 90% от определенной по кривой разряда рис. 3 или 33% от емкости на предшествовавшем формировочном разряде. Контрольный электрод из окиси кадмия, не замыкавшийся с заряженным Fe-электродом, при повторном разряде после девятичасового стояния отдал 1,4% от емкости на предшествовавшем формировочном разряде.

Отсутствие литературных данных о потенциалах кадмиевых и железных электродов по отношению к исключительно удобным при длительной работе окисно-ртутным электродам и невозможность сопоставления имеющихся данных о потенциалах [3, 6, 7] между собой вследствие применения автором различных электродов сравнения, заставили провести опыты по определению потенциалов Cd- и Fe-электродов. Условия измерения потенциалов этих электродов были, насколько возможно, приближены к условиям работы электродов в аккумуляторах: закрытые сосуды, окисно-никелевые противоположные электроды, формирование электродов током и предшествующая измерению катодная или анодная поляризация различной длительности. С целью исключения возможности возникновения диффузионного потенциала при всех измерениях в окисно-ртутных электродах сравнения применялись 4,0 *N* растворы щелочей.

В табл. 1 приведены результаты измерения потенциалов 6 кадмиевых и 6 железных электродов в 4,0 *N* растворе NaOH при 25° через 36 час. после окончания заряда различной продолжительности (от 1 до 6 час. током 250 mA) и после разряда до различных потенциалов (максимальный разряд для Cd-электродов до +0,77 V, для Fe-электродов до —0,81 V током 125 mA).

Таблица 1

Потенциалы Cd- и Fe-электродов

Характеристика потенциала	Пределы колебаний наблюдавшихся значений потенциалов		Приближенное среднее значение
	после 6 различных стадий заряда	после 6 различных стадий разряда	
Равновесный потенциал Cd/Cd^{++}	От —0,912 до —0,905 V	От —0,915 до —0,910 V	—0,91 V
Стационарный потенциал Fe-электрода .	От —0,981 до —0,979 V	От —0,980 до —0,976 V	—0,98 V

Полученное значение потенциала Cd-электрода, равное 0,91 V по отношению к окисно-ртутному электроду, можно считать значением

равновесного потенциала процесса $Cd/Cd^{\cdot\cdot}$, так как равновесный потенциал водорода по отношению к окисно-ртутному электроду в том же растворе щелочи равен —0,934 V, поляризация при анодном растворении кадмия незначительна, а перенапряжение выделения водорода на кадмии весьма велико.

На рис. 4 приведены кривые длительного разряда Cd—Fe-электродов при уменьшенной плотности тока (I разряда = 5mA) в 4,0 N NaOH при 25° после усиленного заряда (I заряда = 250 mA продолжительность заряда 24 часа, все заряженные электроды, содержащие железо, имеют

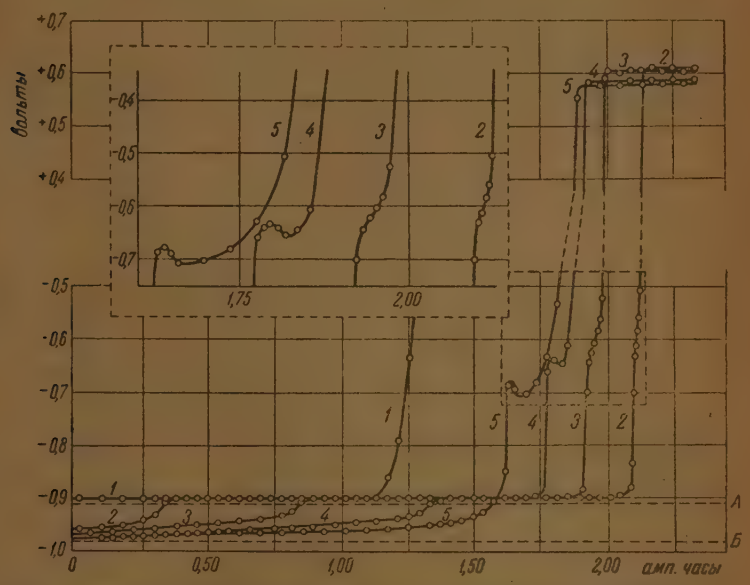


Рис. 4. Кривые анодной поляризации Cd—Fe-электродов различного состава при длительном разряде. Пунктирная линия A—равновесный потенциал $Cd/Cd^{\cdot\cdot}$, пунктирная линия $Б$—стационарный потенциал Fe-электрода; в верхней части рисунка изображен более детально переход кривых на площадку, соответствующую процессу $Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot}$

потенциал при отсутствии поляризующего тока от —0,983 до —0,976 V). Состав электродов и использование металлов при разряде приведены в табл. 2.

Таблица 2

Состав электродов и использование металлов в токообразующем процессе при длительном разряде

№ электродов	Состав электродов, граммы		Cd/Fe	Использование металлов в %	
	Cd	Fe		Cd	Fe
1	7,15	0,00	1,0/0	36,2	—
2	5,27	0,89	5,9/1	70,8	38,4
3	3,69	1,88	2,0/1	61,4	46,2
4	1,85	2,85	0,65/1	50,0	48,8
5	0,00	3,80	0/1,0	—	43,1

Приведенное в табл. 2 использование металлов рассчитано на основании площадок на кривых рис. 4. Окончанием разряда Fe-составляющей принят момент достижения кривой анодной поляризации равновесного потенциала Cd/Cd$^{\cdot\cdot}$, концом разряда Cd-составляющей условно принято значение потенциала —0,70 V*.

Обсуждение полученных результатов

На основании приведенного экспериментального материала кривые заряда и разряда Cd — Fe-электродов, содержащих активное железо, участвующее в токообразующем процессе, могут быть представлены схемой, показанной на рис. 5.

Кривая глубокого разряда Cd — Fe-электродов при малой плотности тока показывает, что процессы Fe → Fe$^{\cdot\cdot}$ и Cd → Cd$^{\cdot\cdot}$, идущие при разряде нормальной плотностью тока одновременно, при медленном разряде

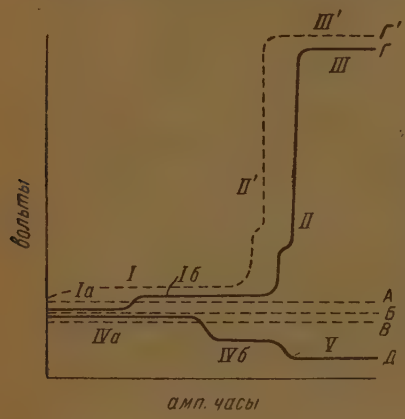


Рис. 5. Схема кривых анодной (*I—II—III*) и катодной (*IV—V*) поляризации Cd—Fe-электродов, содержащих активное железо. Пунктирная линия *А* — равновесный потенциал Cd/Cd$^{\cdot\cdot}$, пунктирная линия *Б* — стационарный потенциал Fe-электрода; пунктирная линия *В* — равновесный потенциал Fe/Fe$^{\cdot\cdot}$ (по Розенцвейгу). Кривая *Д* — нормальный заряд; кривая *Г* — длительный разряд; кривая *Г'* — нормальный разряд).

проходят поочередно на двух раздельных площадках (*Iа* и *Iб*). Сложный характер перехода кривой анодной поляризации электродов, содержащих значительное количество железа, на *II* разрядную площадку (рис. 4), повидимому, связан с затрудненностью начала образования новой фазы — окисла трехвалентного железа.

Кривые заряда Cd — Fe-электродов (рис. 2, 5) даже при нормальной плотности тока имеют три площадки. На площадке *IVа* происходит восстановление кадмия, причем одновременное восстановление железа в это же время невозможно (по данным Розенцвейга [7] равновесный потенциал Fe/Fe$^{\cdot\cdot}$ имеет более низкое значение). Площадка *IVб* соответствует процессу Fe$^{\cdot\cdot}$ → Fe, сопровождающемуся незначительным выделением водорода. Эта площадка выявляется достаточно отчетливо при сравнительно большом количестве железа в электроде. Площадка *V* соответствует процессу выделения водорода сопровождающемуся незначительным восстановлением железа.

Плавный переход кривых катодной поляризации с площадки *IV*, соответствующей процессу Cd$^{\cdot\cdot}$ → Cd, на площадку *V*, соответствующую процессу восстановления водорода, без промежуточной площадки, соответствующей процессу Fe$^{\cdot\cdot}$ → Fe, наблюдавшийся Грубе и другими исследователями (рис. 1), можно объяснить недостаточным для выявления промежуточной площадки участием в токообразующем процессе железной составляющей испытанных ими Cd — Fe-электродов.

* Это значение потенциала соответствует +0,70 V по Zn-электроду сравнения, принятому в технике значению потенциала конца разряда Cd — Fe-электрода.

Используя площадки на поляризационных кривых, можно с известной степенью точности определить участие отдельных металлов в токообразующем процессе на электроде (табл. 2).

Полученные в настоящей работе поляризационные кривые Cd, Fe- и Cd — Fe-электродов могут служить экспериментальным подтверждением высказанного ранее рядом исследователей [1,3 и др.] предположения о том, что активная масса Cd — Fe-электродов представляет собой механическую смесь этих металлов, или—в разряженном состоянии — смесь их окислов. Однако это не исключает возможности образования в процессе работы электрода твердых растворов с резко ограниченной растворимостью.

Измерение равновесного потенциала $Cd/Cd^{\cdot\cdot}$ и стационарного потенциала Fe-электрода показывает, что их разность вдвое больше определенной Грубе и Детшем. Полученные значения стационарного потенциала Fe-электрода совпадают с современными опубликованными данными [6, 7, 9]. Небольшие колебания в значениях потенциалов, полученных из отдельных опытов, объясняются тем, что потенциалы определялись на различных стадиях заряда и разряда и, следовательно, в несколько различных условиях насыщенности раствора щелочи кислородом или водородом.

Опыт по замыканию заряженного Fe-электрода с разряженным Cd-электродом показывает, что в Cd — Fe-электроде поверхность железа, способного к участию в токообразующем процессе, не может оставаться металлической в присутствии $CdO \cdot nH_2O$. В то же время все известные причины пассивности железного электрода в щелочных растворах связаны с наличием окислов: окисная пленка на поверхности железа [9] или употребление неактивной прокаленной окиси [3], или загрязнение препарата примесями, мешающими процессу восстановления окислов при заряде электродов и т. п. Следовательно, опыты Хауэль, получившей у Cd—Fe- и Cd-графитовых электродов одинаковые электрические характеристики, могут говорить лишь о неактивности Fe-составляющей препаратов, испытанных ею, но не могут служить экспериментальным подтверждением ее вывода о том, что железо в Cd — Fe-электроде находится на всех стадиях работы аккумулятора в металлическом состоянии и что роль железа сводится к увеличению электропроводности активной массы Cd — Fe-электрода.

Выводы

1. При наличии в Cd — Fe-электроде железа, участвующего в токообразующем процессе, на поляризационных кривых могут быть получены отдельные площадки, соответствующие процессам $Fe \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot}$ и $Cd \rightleftarrows Cd^{\cdot\cdot}$, что дает возможность определить долю участия отдельных металлов в токообразующем процессе.

2. Поляризационные кривые Cd — Fe-электродов могут служить экспериментальным подтверждением предположения о том, что активная масса Cd—Fe-электродов представляет собой механическую смесь этих металлов, или, в разряженном состоянии, смесь их окислов.

3. Показано, что окисленный кадмиевый электрод, находясь в контакте с восстановленным железным электродом, интенсивно восстанавливается. Следовательно, при рассмотрении процессов на Cd—Fe-электроде Cd — Ni-аккумуляторов должна учитываться реакция $Cd^{\cdot\cdot} + Fe \rightarrow Cd + Fe^{\cdot\cdot}$.

Саратовский государственный университет
Лаборатория физической химии
Саратов

Поступила
17.XI.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Crennella. Lea, Alkaline Accumulators, 1928.
2. И. П. Самохвалов. К теории Cd — Fe-электрода, ЛКХТИ, 1934.
3. G. Grube u. E. Detsch, Z. Elektrochemie, **42**, 247, 1936.
4. A. P. Hauel. Trans. Electrochem. Soc., **76**, 11, 1939.
5. А. Н. Фрумкин, Электродные потенциалы. Труды II конференции по коррозии металлов т. I, 1940.
6. И. Платонова и С. Левина, Журн. физ. хим., **21**, 331, 1947.
7. С. А. Розвенцвейг, Диссертация «Электрохимическое поведение порошкового железного электрода в щелочных растворах», АН СССР, Институт физхимии, 1947.
8. А. С. Колосов, Авт. свид. № 50389, 1937.
9. Б. Кобанов и Д. Лейкес, Журн. физ. хим., **20**, 995, 1946.

МЕХАНИЗМ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ ВОДОРОДА НА КОБАЛЬТЕ В РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧЕЙ И КИСЛОТ

А. Муртазаев

В литературе нет данных по перенапряжению водорода на кобальте в растворах щелочи, если не считать работы Пьюбери [1], который измерял перенапряжение водорода на техническом кобальте в 1 *N* в растворе NaOH коммутаторным методом.

Перенапряжение водорода измерялось нами как на порошкообразном, так и на гладком кобальте в растворах щелочи разной концентрации.

Методика измерений

Порошкообразный кобальт готовился следующим образом. Предварительно перекристаллизованная х. ч. соль сульфата кобальта растворялась в дважды дистиллированной воде, который затем осаждался раствором х. ч. KOH. Выпавший осадок $CO(OH)_2$ при нагревании и размешивании окислялся на воздухе и переводился в $CO(OH)_3$, который затем многократной декантацией, последующим фильтрованием и отсасыванием освобождался от раствора KOH. Полученный таким образом $CO(OH)_3$ высушивался и восстанавливался в атмосфере водорода при температуре 550—600° до постоянного веса.

Водород как для восстановления кобальта, так и для насыщения раствора получался электролизом раствора едкой щелочи. Очищался пропусканием через печь с палладированным асбестом и щелочной раствор плюмбита. Высушивался прохождением через колонку с хлористым кальцием.

Для приготовления электрода бралась навеска порошка кобальта в 0,1 г, которая закладывалась в железную перфорированную камель, предварительно покрытую электролитически кобальтом. Приготовленный таким образом электрод размером около 1 см² прессовался под давлением в 1000 кг/см². Для подтверждения того, что при поляризации электрода ток распределяется по всей массе порошка кобальта, независимо от размеров камели, были поставлены контрольные опыты с массой порошка кобальта в 0,1 и 0,5 г, заключенные в камель одинаковой величины. Поляризационные кривые, полученные с такими электродами, показали, что при увеличении массы порошка кобальта в 5 раз сила тока, соответствующая одному и тому же потенциалу, в последнем случае в 5 раз меньше.

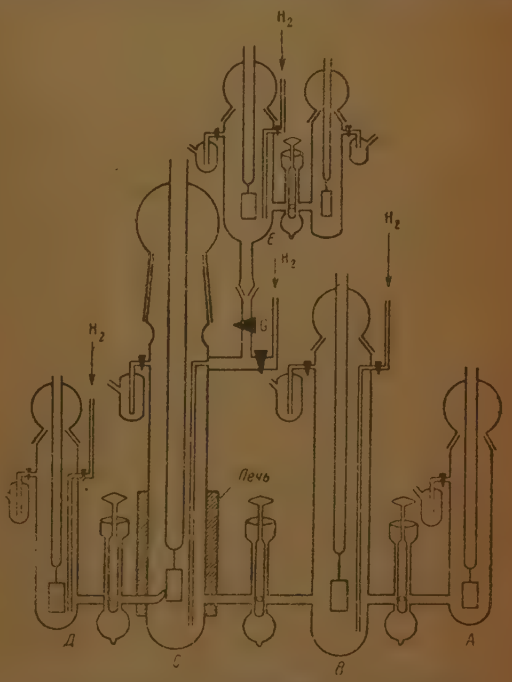


Рис. 1. Прибор для измерения перенапряжения водорода на кобальте

Гладкий кобальтовый электрод готовился из металлического кобальта, спектральный анализ которого показал наличие в нем следующих примесей: 0,015% Ni, 0,005% Mn, Cr нет, 0,0001% Fe.

Из куска металлического кобальта отпиливанием и шлифовкой готовились пластинки общей поверхностью около 1 см². К такому электроду приваривалась током никелевая ленточка для контакта шириной 0,5 мм, которая предварительно покрывалась электролитическим кобальтом.

Прибор, в котором измерялось перенапряжение водорода, изображенный на рис. 1, изготовлялся из тугоплавкого молибденового стекла.

Раствор х. ч. КОН в дважды дестиллированной воде наливался сначала в сосуд *B*, в котором при пропускании водорода он подвергался очистке катодной поляризацией в течение 5—6 час. с платиновым катодом. Анодом служил платиновый электрод в сосуде *A*. Одновременно испытуемый электрод помещался в сосуд *C*, в котором, после вытеснения из него воздуха пропусканием водорода, нагревался в атмосфере водорода в течение 2 час. при температуре 500—550°*.

После остывания сосуда при непрерывном пропускании водорода раствор из ячейки *B* под давлением водорода переливался в ячейку *C*. К испытуемому электроду в ячейке *C* заранее было подведено напряжение так, чтобы в момент соприкосновения с раствором исследуемый кобальтовый электрод оказался под катодной поляризацией. Электрод держался под катодной поляризацией несколько часов при непрерывном пропускании водорода. После этого приступали к измерению перенапряжения водорода прямым методом, начиная с высоких знаний плотностей тока. После снятия кривой перенапряжения измерялся стационарный потенциал без тока, а затем снималась анодная кривая. Потенциал электрода измерялся по отношению к водородному электроду, погруженному в тот же раствор, что и исследуемый. Во время измерения раствор перемешивался водородом. При высоких катодных поляризациях потенциал электрода устанавливался в течение нескольких секунд, а при малых поляризациях, вблизи стационарного потенциала, потенциал электрода во времени медленно изменялся в положительную сторону, поэтому эти значения измерялись всегда с интервалом в 2—3 мин.

Для добавления нейтральной соли служила ячейка *E*, приделанная к верхней части прибора. Раствор KCl в KOH или соответственно раствор $LaCl_3$ в HCl, заранее рассчитанной концентрации, очищенный предварительно электролизом и насыщенный водородом, добавлялся к раствору в ячейке *C* через кран *G*.

Результаты измерений

Перенапряжение водорода на порошковом кобальте излучалось в растворах 8, 4, 1, 0,1, 0,02 и 0001*N* KOH в интервале силы тока от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ А.

Как видно на рис. 2, нижние части кривых для всех концентраций близки к потенциалу обратимого водородного электрода.

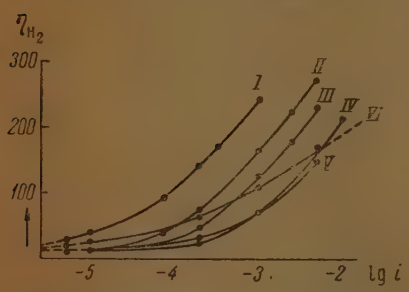


Рис. 2. Зависимость перенапряжения водорода в растворах щелочи от логарифма плотности тока на порошковом кобальте: *I* — в 0,001 *N* KOH; *II* — 0,02 *N* KOH; *III* — 0,1 *N* KOH; *IV* — 1 *N* KOH; *V* — 4 *N* KOH; *VI* — 8 *N* KOH

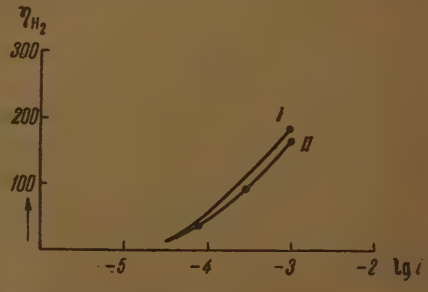


Рис. 3. Влияние KCl на перенапряжение водорода в щелочи. *I* — в 0,012 *N* KOH; *II* — 0,012 *N* KOH + 0,1 *N* KCl

С разбавлением щелочи, начиная от 1*N* KOH, величина перенапряжения растет. В линейной части логарифмические кривые в растворе KOH от 1*N* до 0,001*N* имеют наклон, равный 0,15 V. С уменьшением

* В отличие от опытов в работе П. Луковцева, С. Левиной и А. Фрумкина [2] сосуд *C* (рис. 1) не имел водяного затвора и попадание влаги в сосуд исключалось.

концентрации щелочи в 10 раз в интервале концентрации от $1N$ до $0{,}001N$ значение перенапряжения растет примерно на 60 mV.

В растворах крепче $1N$ кривые перенапряжения при небольших плотностях тока лежат выше чем в $1N$. Наклон кривой перенапряжения в $4N$ растворе равен 0,12 V; в $8N$ — 0,08 V. На рис. 3 показано влияние нейтральной соли на перенапряжения водорода в щелочи. Как видно из рис. 3, добавление $0{,}1N$ KCl к $0{,}012N$ раствору KOH снижает перенапряжение водорода незначительно.

Перенапряжение водорода на гладком кобальте изучалось в растворах 10, 1 и $0{,}1N$ KOH в интервале плотностей тока от $1 \cdot 10^{-5}$ до $3 \cdot 10^{-2}$ A/см² при температуре 25°C, а также в $8N$ KOH при 80°C в интервале плотностей тока от $5 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-1}$ A/см². Как видно на рис. 4, на гладком кобальте, так же как и на порошковом, с разбавлением раствора щелочи перенапряжение растет, но кривые перенапряжения в этом случае не идут параллельно, как в разбавленном растворе на порошковом кобальте, а с разбавлением наклон кривой перенапряжения увеличивается. Наклон полулогарифмической кривой,

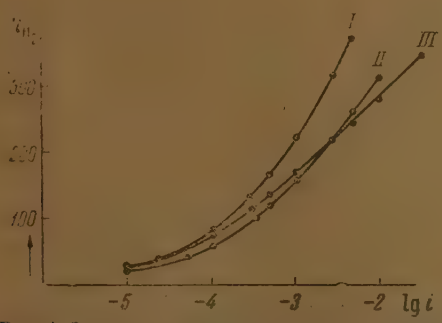


Рис. 4. Зависимость перенапряжения водорода в щелочи от логарифма плотности тока на гладком кобальте. *I* — в 0,1 *N* KOH; *II* — 1 *N* KOH; *III* — 10 *N* KOH

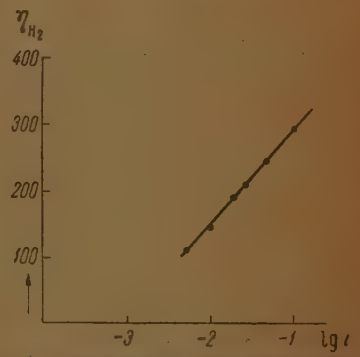


Рис. 5. Зависимость перенапряжения водорода от логарифма плотности тока на гладком кобальте в 8 *N* KOH при 80° C

как и в случае порошкового электрода, для $1N$ KOH имеет значение, равное 0,15 V, а для $0{,}1N$ KOH наклон делается более крутым ($b = 0{,}18$). Для 10 *N* KOH кривая перенапряжения, как и в случае порошкового кобальта в $8N$ KOH, расположена выше, чем для $1N$ KOH, и имеет наклон, равный 0,11 V. Как видно на рис. 5, при 80°C наклон кривой имеет значение, равное 0,145 V (что соответствует $\alpha = 0{,}5$).

Кривые перенапряжения водорода на гладком кобальте представляли интерес как для выяснения наклона кривой перенапряжения, так и для определения поверхности порошкового кобальта, сравнением кривых перенапряжения на гладком и порошковом электродах.

Одинаковый наклон кривых перенапряжения на порошковом и гладком кобальте даст возможность определить величину истинной поверхности порошкового кобальта по сравнению с гладким кобальтом. Как это видно на рис. 6, сила тока, приходящаяся на 0,1 г порошкового кобальтового электрода, в 4 раза меньше, чем сила тока, приходящаяся на 1 см² видимой поверхности гладкого кобальтового электрода. Следовательно, поверхность порошкового кобальта с массой в 0,1 г больше поверхности гладкого кобальта в 1 см² в 4 раза, а поверхность порошкового кобальта с массой в 1 г — соответственно в 40 раз.

Перенапряжение водорода в растворах кислот

Перенапряжения водорода на кобальте в растворе серной кислоты были измерены различными авторами, но полученные ими значения перенапряжения сильно отличаются друг от друга. Причина этих отклонений, очевидно, лежит, с одной стороны, в различной методике измерения перенапряжения, а с другой стороны, в различной чистоте металла. Так, Гаркинс [3] нашел для потенциала электрода, который он называет «минимальным» перенапряжением, в 1*N* H_2SO_4 по отношению к нормальному водородному электроду значение, равное 0,22 V, а для губчатого кобальта в 0,5*N* H_2SO_4 — 0,29 V. Тиль и Гаммершмидт [4] для кобальта, электролитически высаженного на платине, нашли значение минимального перенапряжения в 0,01*N* H_2SO_4 равное 0,072 V, а для кобальта, высаженного на серебре, — 0,065 V.

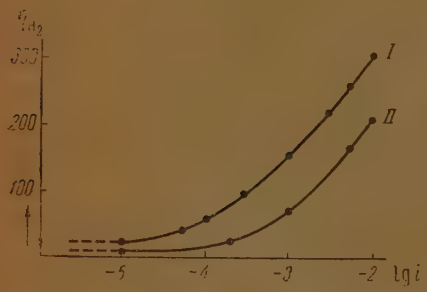


Рис. 6. Зависимость перенапряжения водорода от логарифма плотности тока на порошковом и гладком кобальте. *I*—гладкий электрод в 1 *N* KOH, *II*—порошковый электрод с массой 0,1 г в 1 *N* KOH

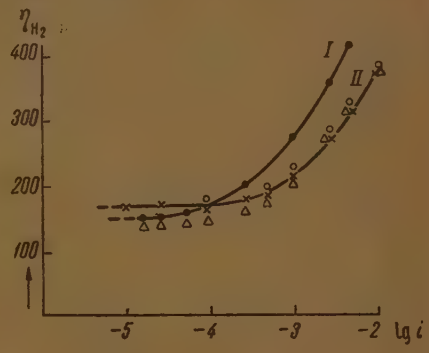


Рис. 7. Зависимость перенапряжения водорода в кислотах от логарифма плотности тока на гладком кобальте. *I* — 0,1 *N* HCl; *II*: ×××—1 *N* HCl; ○○○—1 *N* HBr; △△△—1 *N* H_2SO_4

Ньюберн [1], измеряя перенапряжение в 1*N* H_2SO_4 коммутаторными методами на техническом кобальте в интервале плотностей тока от 2 mA до 2000 mA, нашел независимость перенапряжения от плотности тока. Среднее значение величины перенапряжения, найденное им в этом интервале плотности тока, оказалось равной 0,25 V по отношению к нормальному водородному электроду.

Как видно, все приведенные литературные данные, а также и ряд других, на которых мы не нашли нужным останавливаться, не представляют в настоящее время интереса из-за неопределенности условий, при которых измерялось перенапряжение водорода на кобальте.

Перенапряжение водорода в растворах кислот изучалось нами в 1, 0,1*N* HCl, в 1*N* HBr и 1*N* H_2SO_4 на гладком кобальте в том же интервале плотностей тока, что и в щелочах, при температуре 25°.

На рис. 7 видно, что перенапряжение на кобальте в кислотах, так же как и в щелочах с разбавлением раствора кислоты, растет.

Наклон полулогарифмической кривой и в кислых растворах имеет завышенное значение. Для 1 *N* раствора этих кислот значение *b* получается равным 0,15 V. Кривые в 1 *N* HCl, HBr и H_2SO_4 в линейной области совпадают между собой. Стационарный потенциал в 1*N* HCl и 1*N* HBr смещены в отрицательную сторону по сравнению со стационарным потенциалом в 1 *N* H_2SO_4 на 20 mV. Измерение перенапряжения в присутствии нейтральной соли показало, что последняя влияет на

величину перенапряжения незначительно. Добавление 0,01N $LaCl_3$ к 0,0005N раствору KOH практически не дает эффекта, HCl дает незначительный эффект в сторону увеличения перенапряжения.

Исследовано также влияние некоторых капиллярно-активных веществ на перенапряжение водорода и на потенциал анодного процесса на кобальте в 1N HCl.

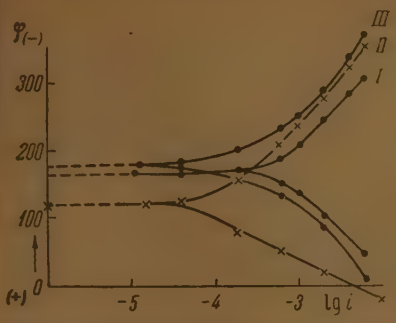


Рис. 8. Поляризационные кривые на кобальте в растворе кислоты. I — 1 N HCl; II — 1 N HCl + 0,01 м хинин; III — 1 N HCl+0,01 м наркотин

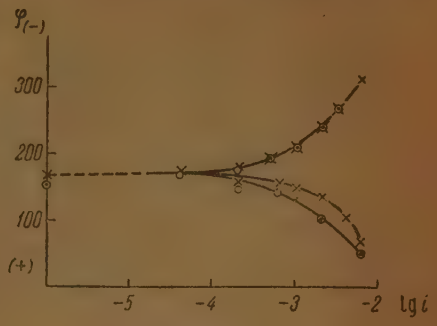


Рис. 9. Поляризационные кривые на кобальте. ●●● — 1 N HCl; ○○○—1 N HCl+ +0,01 м $(CH_3)_4NJ$; ××× —1 N HCl + 1 м тиомочевина

Полученные результаты представлены на рис. 8, 9, 10. Как видно на рис. 8, наркотин действует немного сильнее на процесс выделения водорода, чем на процесс растворения кобальта, и сдвигает стационарный потенциал в отрицательную сторону примерно на 12 mV. Иное действие оказывает хинин. Он сильнее тормозит анодный процесс, чем катодный, вследствие чего стационарный потенциал смещен в положительную сторону примерно на 40 mV. На рис. 9 видно, что $(CH_3)_4NJ$ в 0,01 мол концентрации практически не влияет на ход поляризационных кривых. Тиомочевина не влияет на катодную и анодную кривые в области стационарного потенциала, а при больших поляризациях сдвигает анодную кривую в отрицательную сторону $(C_5H_{11})_4N\ \frac{1}{2}\ H_2SO_4$ (рис. 10) в 0,005 мол концентрации оказывает, подобно хинину, сильно тормозящее действие на анодный процесс и смещает стационарный потенциал также примерно на 30 mV.

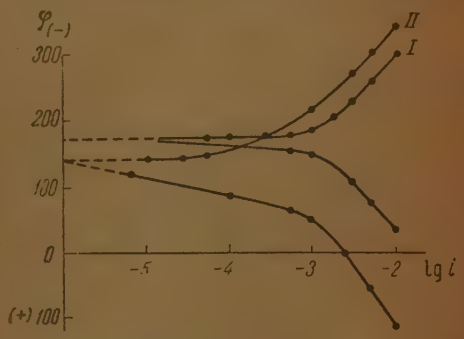


Рис. 10. Поляризационные кривые на кобальте. I — 1 N HCl; II — 1 N HCl + + 0,005 м $(C_5H_{11})_4\ N\cdot\frac{1}{2}\ H_2SO_4$

Обсуждение полученных результатов

Сравнение полученных данных по перенапряжению водорода на кобальте в растворах щелочи с данными Розенцвейг и Кабанова [5], полученными ими на железе, дает нам основание заключить, что завышенное значение коэффициента b наклона кривых перенапряжения водорода на кобальте в кислотах и разбавленных щелочах, повидимому

объясняется наличием адсорбированного кислорода на поверхности кобальта, который не удаляется катодной поляризацией в интервале наших измерений. Увеличение наклона кривых по мере разбавления растворов щелочи и кислот объясняется возрастанием количества кислорода на поверхности кобальта. В концентрированных растворах щелочи ход кривых перенапряжения водорода весьма сложен, что, вероятно, связано с двоякой функцией гидроксильного иона (ускорение пассивации и облегчение растворения поверхностных окислов).

Если сравнить кривые перенапряжения водорода, полученные нами на кобальте с аналогичными кривыми на никеле [2, 6 7], то видим, что на никеле во всем интервале концентрации от 1 N до 0,0001 N NaOH кривые имеют нормальный наклон. Более крутой наклон, полученный в работе П. Луковцева и С. Левиной [7] на никеле для 0,001 N NaOH в одном случае, они объясняют влиянием омического падения потенциала.

На кобальте по нашим данным нормальное значение наклона получается при концентрации выше 1 N. Очевидно, на поверхности кобальта адсорбированный кислород сидит более прочно и не «снимается» в разбавленных растворах щелочи.

Рассматривая полученные нами катодные и анодные поляризационные кривые в щелочных и кислых растворах на кобальте и аналогичные кривые на никеле и железе, полученные другими авторами, можно заметить во многих отношениях аналогию.

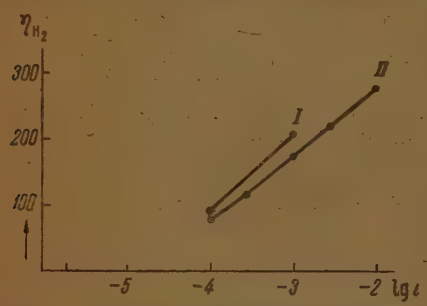


Рис. 11. Кривые перенапряжения на никеле и кобальте в растворе щелочи. *I*—Ni в 8,8 N KOH; *II* — Co в 10 N KOH

При сравнении кривой перенапряжения, полученной нами в 10 N KOH для гладкого кобальта, с кривой перенапряжения на гладком никеле в 8,8 N NaOH* (рис. 11), видим, что перенапряжение на чистом никеле незначительно отличается от перенапряжения на чистом кобальте.

Из теории А. Фрумкина [2] для перенапряжения водорода в кислотах и щелочах при сопоставлении теоретических значений перенапряжение для одинаковых концентраций кислоты и щелочи при одинаковых плотностях тока следует, что значение перенапряжения водорода на никеле в щелочи и кислоте не должно существенно отличаться между собой.

Как это видно из кривых рис. 12 на основании наших данных, значение перенапряжения водорода на кобальте в 1 N KOH и 1 N HCl для одинаковых плотностей тока почти совпадают.

Как видно из табл. 1, сравнение концентрационной зависимости перенапряжения, полученной в работе П. Луковцева и С. Левиной [7], с данными, полученными нами на кобальте в разбавленных растворах щелочи, показывает, что в случае кобальта при изменении концентрации в 10 раз изменение величины перенапряжения составляет в среднем 60 mV, во всем интервале исследованных концентраций. На никеле это соблюдается не на всем интервале концентрации. Для интервала концентрации от 0,01 до 0,001 N NaOH изменение перенапряжения равно всего 22 mV.

* Кривая перенапряжении для 8,8 N NaOH на рис. 11 нанесена ориентировочно на основании данных П. Луковцева, С. Левиной и А. Фрумкина [2] о закономерном снижении перенапряжения на 0,058 V при увеличении концентрации щелочи в 10 раз вплоть до 8,8 N концентрации.

Сравнивая влияние нейтральной соли KCl на перенапряжение водорода на кобальте с аналогичным влиянием на никеле [2], видим, что при добавлении 0,1 N NaCl к 0,0075 N раствору NaOH снижение перенапряжения на никеле равно примерно 15 mV, а на кобальте при добавлении 0,1 N KCl к 0,012 N раствору KOH эффект снижения порядка 10mV. На основании такого незначительного эффекта трудно судить о зависимости перенапряжения от ξ-потенциала. Очевидно, измерение перенапряжения водорода с добавкой нейтральной соли в более разбавленных растворах щелочи покажет зависимость между перенапряжением и потенциалом более определенно.

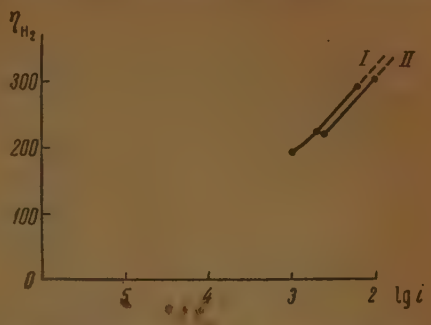


Рис. 12. Кривые перенапряжения на кобальте в кислоте и щелочи. I — 1 N HCl; II — 1 N KOH

В концентрированных растворах щелочи поведение кобальта, начиная с концентрации свыше 4 N, сходно с поведением железа, но отлично от поведения никеля. По нашим данным на кобальте, а по данным И. Платоновой и С. Левиной [8] на железе, перенапряжение выделения водорода с увеличением концентрации щелочи повышается.

Таблица 1

Изменение перенапряжения водорода при десятикратном изменении концентрации щелочи

Никель		Кобальт	
концентрация щелочи N	$\Delta\eta_{H_2}$ в mV	концентрация щелочи N	$\Delta\eta_{H_2}$ в mV
1	46	1	58
0,1	—	0,1	
0,01	46	0,02	42
0,001	22	0,001	70

В кислых растворах при анодной поляризации кобальт ведет себя аналогично железу и никелю. Поведение никеля в кислотах было изучено А. Легран и С. Левиной [6]; Я. Колотыркиным и А. Фрумкиным [9], а железа — А. Кузнецовым и З. Иофа [10].

На всех трех металлах кривые перенапряжения состоят из искривленной части, которые соответствуют малым плотностям тока и линейной части, отвечающей большим плотностям тока. Коэффициент наклона, линейной части анодного процесса на кобальте больше соответствующих величин на железе, а также на никеле и равен 0,11 V. Скорость саморастворения кобальта, найденная проекцией точки пересечения прямолинейных участков катодной и анодой кривых на ось логарифмов плотности тока, дает величину, соответствующую силе тока, равную $0{,}72 \cdot 10^{-3}$ A/см^2. Как видно из табл. 2 и рис. 13, в то время как величины саморастворения для кобальта и железа [10] в 1 N HCl почти не отличаются между собой, последняя для никеля значительно меньше [9].

Аналогия в поведении кобальта, никеля и железа в растворах кислот и щелочей дает основание сделать заключение, что теория пере-

напряжения водорода на никеле, развитая А. Фрумкиным, П. Луковцевым и С. Левиной [2], применима в основном к кобальтовому электроду, несмотря на окисленность поверхности. Это же дает основание ожидать, что эта теория окажется применимой и к железному электроду.

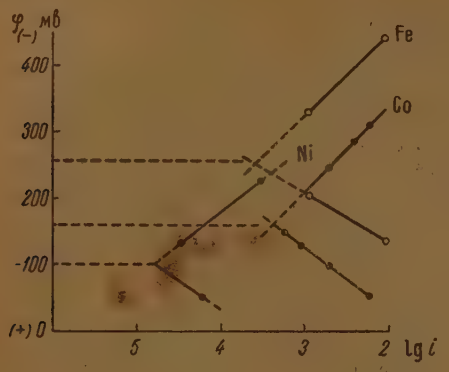


Рис. 13. Поляризационные кривые металлов группы железа в соляной кислоте

Сопоставление равновесного потенциала кобальта со стационарным потенциалом, полученным нами в 1 *N* HCl на кобальте, подтверждает применимость теории стационарного потенциала, развитую А. Фрумкиным [12] и для кобальтового электрода.

Ингибиторное действие капиллярно-активных веществ на скорость катодного и анодного процесса проявляется обычно неодинаково.

Таблица 2

Поведение металлов группы железа в соляной кислоте

Металлы	Равновесный потенциал в V	Стационарный потенциал в 1 *N* HCl в V	Величина саморастворения в 1 *N* HCl	Наклон катодной кривой в 1 *N* HCl	Наклон анодной кривой в 1 *N* HCl
CO	—0,280	—0,160	$i=0,72 \cdot 10^{-3}$	0,15	0,11
Fe	—0,440	—0,265	$i=0,27 \cdot 10^{-3}$	0,12	0,07
Ni	—0,240	—0,10	$i=0,16 \cdot 10^{-4}$	0,10	0,07

В зависимости от того, на какой из этих процессов оказывается большее тормозящее действие ингибитора, происходит смещение стационарного потенциала в присутствии капиллярно-активного вещества в положительную или отрицательную сторону по сравнению со стационарным потенциалом в чистой кислоте. Смещение это обычно тем больше, чем больше концентрация капиллярно-активного вещества. Из кривых рис. 8 видно, что наркотин оказывает несколько большее тормозящее действие на скорость катодного процесса, чем на скорость анодного, вследствие чего получается незначительное смещение стационарного потенциала в отрицательную сторону. Хинин, наоборот, оказывает большее влияние на анодный процесс, чем на катодный, и в результате происходит значительное смещение стационарного потенциала в положительную сторону. Наклон катодных кривых с добавкой капиллярно-активных веществ больше, чем в растворе чистой кислоты, и имеет тенденцию к еще большему увеличению с возрастанием плотности тока. Это, повидимому, объясняется, как и в случае железа [10], тем, что адсорбция положительно заряженных ионов капиллярно-активного вещества возрастает со сдвигом потенциала в отрицательную сторону.

Как видно из рис. 8, с увеличением анодной плотности тока замедляющее действие хинина на анодный процесс уменьшается, что, очевидно, объясняется частичной десорбцией хинина при увеличении положительного значения потенциала электрода.

Четырехзамещенные аммониевые основания, исследованные Ванюковой и Кабановым, дают значительное увеличение перенапряжения на свинце [11]; эти же вещества оказывают большое влияние на катодный и анодный процессы на железе [10]. В случае кобальта $(CH_3)_4Ni$ оказывает незначительное замедляющее действие только на анодный процесс (рис. 9), благодаря чему получается небольшой сдвиг потенциала в положительную сторону на 5 mV. Такой незначительный эффект этого вещества, повидимому, объясняется малой капиллярной активностью и незначительностью взятой концентрации.

Действительно, тетраамиламмонийсульфат, как вещество, более активное, уже при концентрации 0,005 *N* дает значительный эффект, подавляя, подобно хинину, в большей степени анодный процесс, чем катодный. Как видно из рис. 10, смещение стационарного потенциала в положительную сторону при взятой нами концентрации такого же порядка, как в случае действия хинина, но в области взятых нами плотностей тока незаметно замедляющего действия этого ингибитора на анодный процесс с увеличением анодной поляризации.

Тиомочевина в случае кобальта действует только в области анодного потенциала. В этом отношении кобальт сильно отличается от железа. Это различие, повидимому, объясняется тем, что на кобальтовом электроде, в отличие, от железного электрода, тиомочевина не разлагается при примененных нами потенциалах.

В заключение выражаю благодарность Р. Х. Бурштейн за советы при выборе темы и Б. Н. Кабанову за обсуждение результатов.

Выводы

1. Изучено перенапряжение водорода на кобальте в растворах щелочи в интервале концентрации от 10 до 0,001 *N* KOH и в растворах кислот H_2SO_4, HCl, HBr в интервале концентрации от 1 *N* до 0,01 *N* HCl; в 1 *N* HBr и 1 *N* H_2SO_4.

2. Изучено влияние нейтральной соли на перенапряжение водорода на кобальте как в кислотах ($LaCl_3$), так и в щелочах (KCl).

3. Изучено влияние капиллярно-активных веществ (ингибиторов) на скорость катодного процесса на кобальте в 1 *N* HCl.

4. Показано, что из-за окисленности поверхности кобальта в интервале взятых нами плотностей тока наклон полулогарифмической кривой в разбавленных растворах кислот и щелочей имеет несколько завышенное значение, равное 0,15 V.

5. Показано, что перенапряжение водорода на кобальте имеет одинаковые значения в растворах H_2SO_4, HCl, HBr.

5. Установлено, что механизм перенапряжения водорода на кобальте аналогичен механизму на никеле. (При условии одинаковой предварительной обработки их.)

7. Установлено, что теория стационарного потенциала, развитая А. Фрумкиным, находит подтверждение и в случае кобальта.

Средне-Азиатский гос. университет
Кафедра физической химии
г. Ташкент

Поступила
23.XI.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Neubery, J. Chem. Soc., 109, 1051, 1916.
2. П. Луковцев, С. Левина и А. Фрумкин, Журн. физ. хим., 13, 1916, 1939.

3. W. Harkins, J. Am. Soc., **32**, 518, 1910.
4. A. Thiel, W. Hammerschmidt, Z. anorg. Chem., **132**, 15, 1923.
5. С. Розенцвейг и Б. Кабанов, Журн. физ. хим., **22**, 513, 1948
6. Л. Легран и С. Левина, Журн. физ. хим., **14**, 211, 1941.
7. П. Луковцев и С. Левина, Журн. физ. хим., **21**, 599, 1947.
8. И. Платонова и С. Левина, Журн. физ. хим., **21**, 331, 1947.
9. Я. Колотыркин и А. Фрумкин, ДАН, **33**, 445, 1941.
10. В. А. Кузнецов и З. А. Иофа, Журн. физ. хим., **21**, 201, 1947.
11. Л. Ванюкова и Б. Кабанов, Журн. физ. хим., **14**, 1621, 1940.
12. А. Фрумкин, Труды II конференции по коррозии металлов, **1**, 5, 1940.

Исправление к статье И. А. Коршунова и Л. Н. Сазановой «Восстановление бензальдегида и *p*-диметиламинобензальдегида на ртутном капельном катоде».

Журн. физ. хим. **23**, 202, 1949.

На стр. 202 и далее

НАПЕЧАТАНО	ДОЛЖНО БЫТЬ
Л. Н. Сазонова	Л. Н. Сазанова

ИНТЕГРАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ ИСПАРЕНИЯ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ

I. НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИНТЕГРАЛЬНЫХ ТЕПЛОТ ИСПАРЕНИЯ

Н. Л. Ярым-Агаев, Н. Н. Феодосьев, К. Г. Скориков

Под интегральной теплотой изотермического испарения понимается количество тепла, необходимое для полного испарения одного грамма смеси в процессе дифференциальной перегонки при постоянной температуре.

Знание интегральных теплот испарения важно для физико-химического анализа жидких систем, так как теплота испарения определяет величину энергии взаимодействия молекул внутри жидкости и поэтому является важнейшей физико-химической константой при изучении разнообразных свойств жидкого состояния. К тому же теплота испарения аналитически связана с другими термодинамическими величинами, что дает возможность рассматривать ее в комплексе всех термодинамических свойств. До сих пор, однако, надежного метода определения интегральных теплот изотермического испарения нет. Наша задача состояла в разработке такой методики.

В западной литературе [1] отмечается, что для определения теплот испарения «в случае смесей можно поступать так же, как и с однородной жидкостью». Но даже поверхностное рассмотрение методов определения теплот испарения чистых жидкостей убеждает в том, что ни один из них не может быть непосредственно использован для определения интегральных теплот изотермического испарения.

В самом деле, распространенные для чистых жидкостей кондесационные методы [2] и широко применяемые в последнее время методы, основанные на измерении количества тепла, необходимого для испарения определенной массы жидкости [4], даже в приложении к смесям, видоизменены так, чтобы конденсировалось (или испарялось) все взятое количество жидкости. Эти методы не дают изотермических теплот испарения, так как они по существу являются моностатическими. Для чистых жидкостей моностатичность процесса испарения (и конденсации) обеспечивает его изотермичность, но для смеси изменяющегося состава в процессе испарения температура ее паров будет изменяться с составом и в условиях постоянного давления. Теплоты испарения смесей, определенные таким образом [3], не будут изотермическими.

Имеющиеся в литературе методы определения дифференциальных теплот испарения [5] не могут быть использованы для нахождения интегральных теплот испарения, так как для успешного определения дифференциальной теплоты испарения необходимо наличие большого количества жидкой смеси, которая одновременно является и калориметрической жидкостью, тогда как для определения интегральной теплоты испарения необходимое условие — малое количество жидкой смеси. Возможен чисто аналитический путь расчета интегральных теплот по известным дифференциальным, но тогда данные по интегральным теплотам будут иметь ценность только расчетных, а не экспериментальных величин. К тому же определение дифференциальных теплот испарения сопряжено с рядом специфических трудностей, а для проведения исследования требуется значительное количество исследуемой жидкости.

Другой расчетный путь нахождения интегральных теплот испарения по теплотам испарения чистых жидкостей и теплотам смешения их, будучи пригоден для случаев, когда исключена возможность взаимодействия компонентов в паре, не применим к системам, у которых это взаимодействие возможно.

Теоретические основы метода

Для определения интегральной теплоты испарения необходимо исследуемую жидкость испарить до конца, поэтому она должна быть взята в малом количестве — порядка 1—5 г. При такой постановке задачи термометр не может быть непосредственно погружен в испаряемую жидкость, он должен помещаться вне ее, но находиться с ней в достаточно надежном тепловом контакте. Такой контакт может быть лучше всего осуществлен при погружении и термометра и сосудика с испаряемой смесью в калориметрическую жидкость, причем последняя должна хорошо перемешиваться.

Калориметрическая жидкость является источником энергии, необходимой для испарения, и поэтому должна быть взята в таком количестве, чтобы в процессе испарения ее температура уменьшилась не более чем на 1—2°, так как большее изменение температуры влечет уменьшение точности результатов вследствие большой растянутости калориметрического опыта и увеличения поправки на неполную изотермичность, которая при большем температурном интервале дает неточные результаты. Эта поправка заключается в следующем. Строго говоря, процесс испарения в нашем калориметре не изотермичен, хотя и очень близок к таковому. Вследствие этого теплота испарения в процессе опыта будет несколько изменяться. Кроме того, в процессе испарения изменяется масса калориметрической системы и, следовательно, ее водяное число. Аналитически величина поправки может быть определена следующим образом: количество тепла, поглощенное при испарении dm г исследуемого вещества при температуре t, равно:

$$dQ = \rho dm, \tag{1}$$

где ρ — удельная теплота испарения при температуре t. Поскольку в узком интервале температур зависимость между теплотой испарения и температурой может быть принята линейной, то

$$dQ = [\rho_0 - \alpha (t - t_0)]\, dm. \tag{1a}$$

Здесь ρ_0 — удельная теплота испарения при температуре t_0, а α — абсолютный температурный коэффициент теплоты испарения. Теплота, идущая на испарение, отнимается от калориметрической системы, тепловое значение которой слагается из двух частей: 1) теплового значения исследуемой жидкости (переменная величина) и 2) теплового значения прочих частей калориметрической системы. Если тепловое значение исследуемой жидкости равно mc (где m — масса испаряемой жидкости, c — ее теплоемкость и K — тепловое значение прочих частей калориметра), то количество отданного тепла равно

$$dQ = (mc + K)\, dt. \tag{2}$$

При отсутствии теплового обмена с внешней средой правые части соотношений (1а) и (2) равны и тогда

$$[\rho_0 - \alpha (t - t_0)]\, dm = (K + mc)\, dt$$

или

$$\frac{dm}{K+mc}=\frac{dt}{\rho_0-\alpha(t-t_0)}. \tag{3}$$

Интегрируя уравнение (3) от m_0 до 0 (полное испарение) и от t_0 до $t_к$ (где t_0 — начальная и $t_к$ — конечная температуры калориметрического опыта), получим:

$$\frac{1}{c}\ln\left(1+\frac{m_0c}{K}\right)=\frac{1}{\alpha}\ln\left[1-\frac{\alpha(t_к-t_0)}{\rho_0}\right]. \tag{3а}$$

Разлагая уравнение (3а) в ряд и ограничиваясь первыми двумя членами ряда в обеих частях равенства, будем иметь:

$$\frac{m_0}{K}-\frac{m_0^2c}{2K^2}=\frac{t_0-t_к}{\rho_0}-\frac{\alpha(t_0-t_к)^2}{2\rho_0^2}. \tag{3б}$$

Если бы мы, пренебрегая тепловым значением испаряющейся жидкости и температурной зависимостью теплоты испарения, воспользовались для расчета простой формулой

$$\frac{K(t_0-t_к)}{m_0}=\bar{\rho}, \tag{4}$$

мы нашли бы величину $\bar{\rho}$, являющуюся приближенным значением ρ_0, но не равную ему. Из сопоставления равенств (4) и (3б) получим:

$$\rho_0-\bar{\rho}=\frac{t_0-t_к}{2}\left[c\left(1+\frac{\Delta\rho}{\bar{\rho}}\right)-\alpha\left(1-\frac{\Delta\rho}{\rho_0}\right)\right], \tag{3в}$$

где $\Delta\rho=\rho_0-\bar{\rho}$.

Члены $\frac{\Delta\rho}{\bar{\rho}}$ и $\frac{\Delta\rho}{\rho_0}$ по сравнению с единицей очень малы и ими можно пренебречь. Тогда из уравнения (3в) следует:

$$\rho_0-\bar{\rho}=\frac{t_0-t_к}{2}(c-\alpha). \tag{3г}$$

Таким образом, для вычисления истинного значения ρ_0 необходимо вычислить $\bar{\rho}$ из уравнения (4) и затем прибавить к нему правый член уравнения (3г), который выражает собой поправку на неизотермичность процесса испарения.

Для ускорения процесса испарения применялось откачивание пара вакуумным насосом. Откачивание пара должно вестись так, чтобы жидкость ни в коем случае не закипала, а испарялась медленно с поверхности, все время обладая температурой калориметрической жидкости. Это необходимо для того, чтобы брызги кипящей жидкости не уносились уходящим паром.

В связи с замедленностью испарения опыт должен быть растянут на 10—30 мин., а для проведения таких длительных опытов необходимо адиабатическое калориметрирование. Итак, в основу метода было положено определение теплоты испарения при испарении жидкости с поверхности в вакуум при адиабатическом калориметрировании.

Большой интерес представляет вопрос об испарении жидкости в вакуум. Принято считать, что при испарении в вакуум поглощается только внутренняя теплота испарения, так как пары испаряющегося вещества не производят работы. На самом деле это не всегда так. Практически в системе, соединенной с вакуумом, не происходит испарения в пустоту, а при испарении производится работа против давления пара, находящегося над жидкостью.

Если принять, что пространство, непосредственно прилегающее к поверхности жидкости, насыщено ее паром, а на дальнем конце трубопровода насос создает совершенный вакуум, то очевидно, что падение давления от $p_н$ (давление насыщенного пара) до $p = 0$ происходит в трубопроводе. Испаряясь в непосредственно прилегающее к жидкости насыщенное пространство, моль пара производит работу $p_н V$, где V — его молярный объем. При трении движущегося в трубопроводе пара вся эта работа превращается в тепло. В зависимости от того, какая часть системы испаритель — трубопровод — вакуум калориметрируется, при измерении получаются различные тепловые эффекты.

Рассмотрим три случая калориметрирования.

1. Вся система испаритель — трубопровод — вакуум помещена в калориметр. В этом случае наблюдаемый тепловой эффект в калориметре равняется только внутренней теплоте испарения, так как работа, отвечающая внешней теплоте испарения, расходуется на преодоление сопротивления трубопроводов и превращается вновь в теплоту, которая выделяется в калориметре. Тепловой эффект, определяемый в калориметре, таким образом равен

$$\rho_{вн} + pV - pV = \rho_{вн}.$$

2. В калориметр погружен только испаритель до уровня испаряющейся жидкости. В этом случае тепловой эффект испарения жидкости равен полной теплоте испарения $\rho_{вн} + pV$, так как кроме внутренней теплоты испарения поглощается также дополнительное тепло, необходимое для совершения работы против давления пара, находящегося в вышележащем слое. Последующее превращение этой работы в тепло при преодолении сопротивления трубопроводов в этом случае не отражается на эффекте, так как выделяется вне калориметра.

3. В калориметр погружены испаритель и часть трубопровода. В этом случае калориметрический опыт учитывает кроме теплового эффекта испарения также тепловой эффект, связанный с затратой работы на преодоление сопротивления в части трубопровода, погруженной в калориметр. Таким образом, в этом случае значение теплового эффекта будет лежать между значениями тепловых эффектов случаев 1 и 2. Значит, для того чтобы определить внутреннюю теплоту испарения, нужно все время поддерживать вакуум по крайней мере в верхней части испарителя, погруженной в калориметр, на протяжении всего главного периода опыта. Повидимому, Н. А. Колосовский [6] работал именно по этому способу. В нашем методе определяется полная ($\rho_{вн} + pV$) теплота испарения. Пар работает целиком вне калориметра, преодолевая специально включенное внешнее сопротивление в виде узкого капилляра. Это дает возможность создать над жидкостью атмосферу насыщенных паров и уводить их так медленно, что одного испарения с поверхности достаточно для пополнения убыли пара, и жидкость не закипает.

Насыщенный пар, образовавшийся при испарении последних следов жидкости, расширяется до давления, создаваемого насосом, и часть работы расширения, производимой в калориметре, несколько завышает тепловой эффект испарения. Эта работа может быть легко учтена, если считать, что насыщенные пары подчиняются законам идеальных газов. Элементарная работа такого расширения $dA = pdV = -Vdp$, где V — все время изменяющийся объем расширяющегося пара, а p — его давление. Если v — объем испарителя, то доля работы расширения $dA_и$, приходящаяся на испаритель (пар работает по всему объему V):

$$dA_и = \frac{dA}{V} v = -v\, dp.$$

Интегрируя последнее соотношение, получим:

$$A_н = v(p_н - p).$$

Работа расширения в испарителе равна произведению его объема на разность между давлением насыщенного пара и разрежением, производимым насосом.

Испарение жидкости с низкой упругостью пара (< 20 мм) протекает очень медленно. Для увеличения скорости испарения в этом случае над поверхностью испаряющейся жидкости пропускалась струя воздуха. Как показали специальные наблюдения, такой способ ничем не уступает способу ускорения испарения пропусканием пузырьков и обладает тем преимуществом, что при его использовании совершенно исключен унос брызг жидкости. В пропускании больших количеств воздуха нет необходимости. Максимум скорости испарения достигается уже при небольшой скорости пропускаемого воздуха. Дальнейшее увеличение скорости пропускания воздуха почти не изменяет скорости испарения. Чрезвычайно сильно замедляется испарение в случае наличия в пропускаемом воздухе паров исследуемого вещества (при испарении воды и водных растворов).

Устройство калориметра

Испарение исследуемой жидкости ведется в стеклянном сосуде *P* тороидальной формы с тремя выводными трубками (рис. 1) *a*, *b*, *c*. Такая форма дает возможность создать значительную поверхность испаряемой жидкости и избежать застоя калориметрической жидкости вокруг сосудика для испарения. Трубка *b* согнута в виде змеевика и предназначена для отсасывания пара. Испарение ведется достаточно медленно для того, чтобы в течение всего опыта температура испаряемой жидкости равнялась температуре жидкости калориметра. В этом случае плохая теплопроводность стекла, повидимому, не играет заметной роли, так как замена стеклянного сосуда для испарения латунным не сказывается на определяемой величине теплоты испарения исследуемой жидкости (в пределах ошибки опыта), что видно из табл. 1.

В дальнейшем мы всегда использовали стеклянный сосудик из соображения химической инертности и прозрачности стекла. На конец змеевика насаживается каучуковая трубка, которая

Таблица 1

Теплота испарения хлористого этилена при 40° в кал/г

Материал, из которого сделан испаритель	Теплота испарения
Стекло	83,09
Латунь	83,00

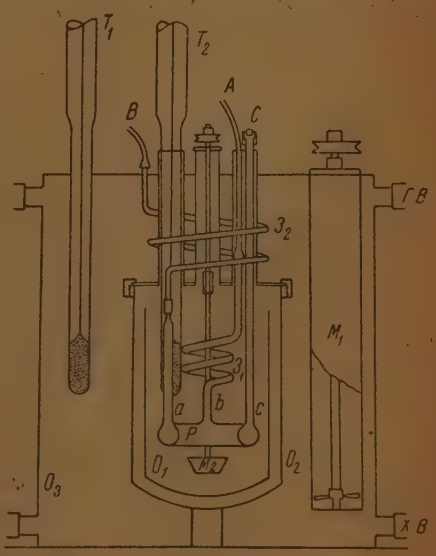


Рис. 1

Через трубку защитной оболочки калориметра выводится наружу и через колонки, наполненные хлористым кальцием K_1 и активированным углем K_2, соединяется с масляным насосом *H* (рис. 2). Колонки с хлористым кальцием и углем служат для поглощения отсасываемых паров и препятствуют загрязнению масла насоса. Пятиадцатилитровая бутыль *Б* служит буфером, способствующим равномерному испарению без рывков а манометр *M* контролирует работу насоса

С целью поддержания внутри испарителя давления, равного упругости пара смеси, в каучуковую трубку, предназначенную для отсасывания паров, вставляется

капилляр. Предварительными опытами подбирается капилляр такого диаметра и длины, чтобы испарение в калориметрическом опыте длилось не более 20—30 мин. Изменение сопротивления капилляра сильно влияет на скорость испарения, но не оказывает влияния на величину экспериментально определенной теплоты испарения. Этот факт установлен на ряде опытов с испарением хлороформа.

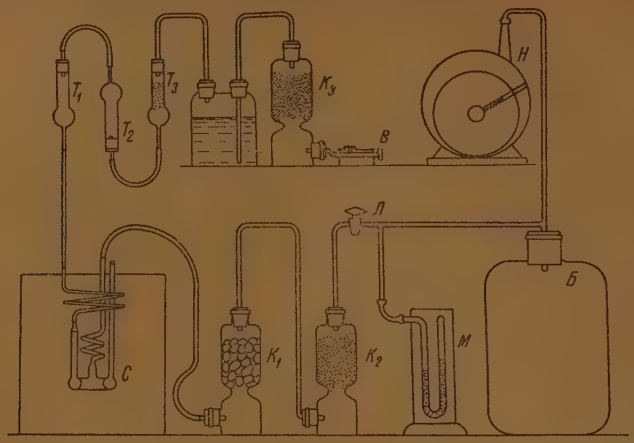


Рис. 2

Сосудик для испарения укрепляется на крышке защитной оболочки калориметра короткой каучуковой смычкой, соединяющей трубку *а* (рис. 1) с латунным змеевиком $З_2$, обвивающим выводные трубки крышки защитной оболочки и выведенным одним концом внутрь калориметра. Змеевик служит для придания пропускаемому воздуху температуры опыта.

Пропускаемый воздух тщательно сушится и очищается от примесей. Для этого он пропускается сначала через колонку K_3 с активированным углем (рис. 2), затем через склянку *П* с серной кислотой, далее через хлоркальциевую трубку T_3 с натронной известью для поглощения брызг серной кислоты, через хлоркальциевую трубку T_2 с фосфорным ангидридом для поглощения последних остатков влаги и, наконец, через хлоркальциевую трубку T_1, плотно набитую ватой для задержания механических примесей. Количество пропускаемого воздуха регулируется вентилем *В*. Сосудик для испарения погружается в калориметрическую жидкость — воду, которая в количестве примерно 220 г наливается в калориметр *К*. Калориметр устанавливается в защитной оболочке O_2 на трех эбонитовых призмах. Защитная оболочка сверху закрывается крышкой с пятью выводными трубками, которая прижимается к ней винтовым кольцом. Калориметрическая жидкость перемешивается центробежной мешалкой M_2, приводимой во вращение мотором с постоянным числом оборотов. Для предотвращения испарения на поверхность воды в калориметре наносится две-три капли керосина высокой фракции. Защитная оболочка, закрытая крышкой, помещается в адиабатическую оболочку O_3 емкостью 8 л (рис. 1), наполненную водой, которая тщательно перемешивается пропеллерной мешалкой. Адиабатичность процесса достигается ручной крановой регулировкой поступления холодной и горячей воды, подаваемой в оболочку под контролем термометра Бекмана, скомпарированного с термометром калориметра и нормальным термометром. Калориметрическим термометром служил также термометр Бекмана. Отсчет температуры по термометрам производился с помощью зрительных труб. Для создания необходимой начальной температуры в калориметрическую жидкость погружается нагреватель — нихромовая спираль, впаянная в стеклянные трубки, питаемая от аккумулятора.

Подготовка и проведение опыта

Калориметр с калориметрической жидкостью взвешивался с точностью до 0,1 г и затем вставлялся в защитную оболочку, которая закрывалась крышкой с укрепленными на ней сосудиком для испарения и мешалкой и зажималась винтовым кольцом. После этого защитная оболочка помещалась во внешнюю оболочку калориметра и внешняя оболочка закрывалась крышкой. В калориметр вставлялись нагреватель и термометр Бекмана, а в оболочку термометр Бекмана. Исследуемая жидкость вводилась в сосудик для испарения без разборки калориметра с помощью пипетки особой формы

(рис. 3). Пипетка наполнялась исследуемой жидкостью через отверстие *Н*. Капилляр пипетки *К* вводился в трубку испарителя *С* (рис. 1), которая выходила своим концом из трубки за крышку защитной оболочки, после чего исследуемая жидкость с помощью груши *Г* (рис. 3) в нужном количестве выдавливалась в сосудик для испарения. Конец капилляра был срезан под прямым углом и не оплавлялся для того, чтобы на нем после выливания не оставалась капля жидкости. Во избежание потери жидкости при стекании по капилляру на его конец надевался резиновый колпачок *Ш*. Пипетка взвешивалась до и после испарения на аналитических весах. После этого калориметрическая жидкость и вода в оболочке с помощью регулировочных кранов и нагревателя приводились к одинаковой температуре.

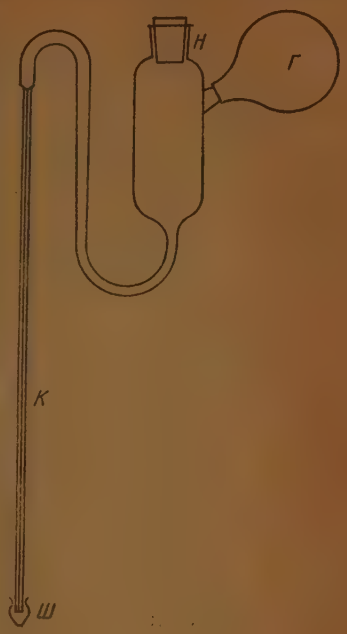


Рис. 3

Как обычно, калориметрический опыт состоит из трех периодов: начального, главного и конечного. Отсчеты по термометрам производились каждые $^1/_2$ мин. Спустя 10 отсчетов начального периода, кран, соединяющий испаритель с вакуумом, открывался и начинался главный период. С помощью регулировочных кранов в течение всего опыта температура в оболочке изменялась так же, как и в калориметре. Резкая остановка хода температуры в калориметре свидетельствовала о конце испарения. Опыт оканчивался 10 отсчетами температуры в конечном периоде.

Оценка точности метода и некоторые результаты измерений

Относительная точность калориметрического опыта определяется точностью в измерении двух величин: навески испаряемой жидкости и изменения температуры в процессе опыта. Так как взвешивание испаряемой жидкости производилось с точностью до 0,0002 г (0,02%), то погрешность в основном определялась погрешностью отсчета по термометру, составлявшей для разности в 1° около 0,2 %. Точность эта, однако, была бы призрачной, если бы не вводился ряд поправок как общетермохимических, так и обусловленных спецификой нашего опыта.

Таблица 2

Теплота испарения хлороформа при 20° в кал$_{15°}$/г

№ опыта	Отдельные значения теплот испарения	Среднее значение	Отклонение от среднего в %
1	63,83	63,66	0,27
2	63,59		0,11
3	63,69		0,05
4	63,53		0,20

Таблица 3

Теплота испарения двойной жидкой смеси: четыреххлористый углерод — хлористый этилен состава 59,71% мол хлористого этилена при 40° в кал$_{15°}$/г

№ опыта	Отдельные значения теплот испарения	Среднее значение	Отклонение от среднего, в %
1	64,03	63,92	0,17
2	63,86		0,09
3	63,86		0,09

Так как водяное число калориметра определялось по теплоте испарения воды и измерения носили, таким образом, характер относительных, все многочисленные поправки для термометра, кроме поправок на калибр и выступающий столбик ртути термометра, отпадают. Калибрационные поправки находились полным калибрированием капилляра термометра в интервале 1—5° через каждые 0,2°. Поправка на выступающий столбик определялась обычным методом, причем средняя температура выступающего столбика определялась укороченным термометром с точностью до 0,05°. Взвешивание гелоеь калибрированными разноесами. Результаты взвешивания исправлялись поправками на взвешивание в воздухе и испарение исследуемой жидкости

в незаполненный объем испарителя до начала калориметрического опыта. Последняя поправка рассчитывалась по законам идеального газа, причем величина незаполненного объема определялась по разности между объемом испарителя и объемом влитой в него жидкости. Данные о давлении насыщенных паров брались из таблиц. К калориметрическим поправкам относится поправка на несовершенство адиабаты и поправка на ход в калориметре. Они вычислялись по уравнениям, приведенным М. М. Поповым [8]. Кроме того, вводились ранее описанные поправки на неизотермичность процесса и на работу расширения последней порции пара. Наконец, результаты опытов одной и той же серии приводились к одинаковой температуре.

Опыт показал, что при учете всех перечисленных выше поправок результаты измерений одного и того же объекта различаются в среднем на 0,2%. В качестве примера приведем результаты определений теплоты испарения как чистой жидкости (табл. 2), так и жидкой смеси (табл. 3).

Сравнение наших результатов с литературными данными можно произвести только для чистых жидкостей (табл. 4).

Таблица 4

Сравнение литературных данных и полученных нами величин теплот испарения при 20 и 40° в кал$_{15°}$/г*

t °C	Вещество	Наши данные	Литературные данные
20	$CHCl_3$	63,66	62,83 [8]; 67,7 [9]; 63,06 [10]; 65,0 [11]; 65,12 [12]
	CCl_4	50,43	50,58 [8]**; 52,1 [15]**
	$(CH_2Cl)_2$	84,53	83,35 [8]**; 84,3 [9]
	$(CH_3)_2CO$	130,07	131,87 [8]; 139,5 [9]; 134,6 [12]**
	$(C_2H_5)_2O$	89,96	87,44 [8]; 89,8 [9]; 87,7 [11]**
	C_6H_6	104,31	103,78 [8]; 104,7 [9]; 103,44 [11]**; 104,00 [13]
40	CCl_4	48,89	49,12 [8]**; 50,7 [14]**
	$(CH_2Cl)_2$	82,99	81,43 [8]**

* Сведения об очистке приводимых в таблице веществ будут сообщены в последующих работах этой серии.

** Интерполировано.

Отличие наших данных от литературных иногда довольно значительно, но они, как правило, находятся в интервалах значений теплот испарения, полученных другими авторами.

Выводы

1. Разработан новый метод определения изотермических теплот испарения жидких смесей. Рассмотрены теоретические основы метода. Выведены уравнения для поправок, необходимых при подсчете интегральных теплот испарения по данным опыта.

2. Сконструирован калориметр, позволяющий производить определения интегральных теплот испарения с 1—5 г вещества с относительной точностью 0,2%.

3. Определены теплоты испарения некоторых чистых жидкостей и результаты определений сравнены с литературными данными. Сравнение показало, что числа, полученные новым методом, лежат между значениями теплот испарения, найденными другими авторами.

Ростовский гос. университет
им. В. М. Молотова
Кафедра физической и коллоидной химии
Лаборатория термохимии
Ростов н/Дону

Поступила
25.X.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Оствальд, Р. Лютер, К. Друкер, Физико-химические измерения, стр. 365, Л., 1935.
2. В. Ф. Лугинин и А. Н. Щукарев, Руководство к калориметрии, М., 1905; A. Eucken, E. Donath, Z. Phys. Chem., **124**, 181, 1926; Th. Richards, J. Mathews, Journ. Am. Chem. Soc., **33**, 863, 1911.
3. Nogaronow, L. Rotinjanz, Z. Phys. Chem., **77**, 700, 1911; G. Waddington, L. Todd, Journ. Am. Chem. Soc., **69**, 22, 1947 и др.
4. D. Tyrer, Journ. Chem. Soc. London, **99**, 1633, 1911; **101**, 81, 1912; **101**, 1104, 1912.
5. М. С. Вревский, ЖРФХО, **59**, 69, 1927; М. С. Вревский, В. Никольский, там же, **59**, 77, 1927.
6. Н. Колосовский, И. Меженин, ЖОХ, 1, 616, 1931.
7. М. М. Попов, Термометрия и калориметрия, М.-Л., 1934.
8. Справочник физ., хим. и техн. величин. Технической энциклопедии, т. 7, М., 1931.
9. O. Faust, Z. Phys. Chem., **113**, 482, 1924.
Landolt-Börnstein. Physikalisch-chemische Tabellen. Основной и 1, 2, 3 дополнительных тома.
Данные: 10. J. Fletcher'a; 11. Young'a 12. Winkelman'a;
13. E. Fiock'a, D. He ning'a и W. Holton'a; 14. Н. Колосовского и И. Меженина.

О КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АРСЕНАТОВ КАЛЬЦИЯ

А. П. Белопольский и С. М. Шогам

Арсенат кальция — один из наиболее распространенных инсектисидов кишечного действия. Детальное изучение его физико-химических свойств представляет поэтому практический интерес. Однако физико-химические исследования, посвященные арсенатам кальция, совершенно недостаточны [1—7]. Между различными авторами имеются существенные разногласия по вопросу о природе твердых фаз, кристаллизующихся в тех или иных условиях температуры, и соотношений исходных реагентов. Эти разногласия относятся главным образом к основной области системы CaO — As_2O_5 — H_2O. Так, например, одни авторы [1, 2] констатируют образование твердых растворов с переменным молярным отношением CaO к As_2O_5; другие [7], напротив, не обнаружили в широкой температурной области кристаллизации твердых растворов, утверждая, что твердыми фазами в равновесии с растворами в основной области являются лишь различно гидратированные формы три- и тетракальцийарсената.

Токсические свойства различных арсенатов кальция стоят в несомненной связи с их кристаллохимической природой. Это послужило поводом для более детального исследования явлений, протекающих при взаимодействии окиси кальция и мышьяковой кислоты, и природы образующихся в различных условиях твердых фаз. Такого рода исследование представляет вместе с тем и теоретический интерес для неорганической химии мышьяковых солей.

Методика работы

Предшествовавшие авторы исходили обычно из мышьяковой кислоты и водных суспензий гидроокиси кальция. Наличие с начала взаимодействия избытка окиси кальция на дне затемняет картину протекающих кристаллизационных явлений. Повидимому, это обстоятельство является причиной того, что прежние авторы не заметили некоторых явлений, описанных в данной работе. В упомянутых работах основное внимание было обращено на конечное состояние равновесия, мы же стремились исследовать и те промежуточные стадии, которые предшествуют наступлению стабильного равновесия.

С этой целью мы исходили из водных растворов гидроокиси кальция и мышьяковой кислоты. Объемы исходных растворов были достаточно велики, чтобы получить значительные количества донных фаз. Этих количеств хватило как для производства химического анализа, так и для микроскопических, рентгенографических и термографических исследований. В качестве реакционных сосудов служили стеклянные бутыли, в которые заливалось свыше двух литров реакционной смеси. Бутыли механически взбалтывались в большом водяном термостате. Были приняты меры для предотвращения карбонизации растворов углекислотой воздуха. В частности при фильтровании суспензий просасываемый через слой осадка воздух предварительно промывался крепким раствором щелочи.

Определение As_2O_5 в растворах и осадках производилось обычным иодометрическим методом*. Окись кальция в осадках определялась оксалатно-перманганометрическим методом. Окись кальция в растворах определялась титрованием соляной кислотой в присутствии фенолфталеина. Точность такого метода была достаточной, так как в изучаемой нами основной области концентрация мышьяковой кислоты в растворе очень мала по сравнению с концентрацией окиси кальция.

---

* При определении мышьяковой кислоты в растворах эти последние предварительно упаривались ввиду малой концентрации в них As_2O_5.

Исходные мышьяковая кислота и окись кальция были химически чистые, а вода для опытов дважды перегонялась. Растворы гидроокиси кальция перед применением тщательно отстаивались.

Экспериментальные результаты

Кристаллизация арсенатов кальция при 17° С

О «первичной» твердой фазе. При сливании растворов гидроокиси кальция и мышьяковой кислоты в первый момент выпадает объемистый гелеобразный осадок, не имеющий явной кристаллической структуры. Мы варьировали в наших опытах молярные соотношения CaO к As_2O_5 от 2,5 до 15,5 и во всех случаях получали в качестве «первичной» фазы указанный гелеобразный продукт. Порядок сливания растворов гидроокиси кальция и мышьяковой кислоты и их концентрация также не сказывались на характере «первичного» осадка. «Первичный» осадок трудно отделим при фильтровании от маточного раствора, но это отделение удается сделать путем достаточно продолжительного отсасывания, дальнейшей промывки спиртом и высушивания осадка на воздухе. В результате получается весьма дисперсный порошок, состоящий из видимых под микроскопом (600-кратное увеличение) мелких бесформенных комочков. Рентгенографическое исследование его (трубка с медным анодом)* не дало линий на дебаеграмме, что подтверждает коллоидную природу «первичного» осадка.

Химический анализ «первичного» осадка показал, что молярное отношение в нем CaO к As_2O_5 равно 3, а гидратность близка к 10 молям H_2O на моль $Ca_3(AsO_4)_2$.

При исходном молярном отношении CaO к As_2O_5, большем 3, «первичный» осадок адсорбирует некоторое количество гидроокиси кальция из раствора. Адсорбированное количество гидроокиси кальция растет с увеличением исходного отношения CaO к As_2O_5. По мере дальнейшего превращения «первичного» осадка избыточная гидроокись кальция десорбируется, что видно по росту концентрации CaO в растворе во времени. Например, в одном из опытов, где исходное отношение CaO к As_2O_5 было равно 13,5, содержание CaO в растворе после выпадения «первичного» осадка составляло 0,573 г/л, а через несколько часов 0,593 г/л**. По балансу окиси кальция*** можно рассчитывать, что в «первичном» осадке молярное отношение CaO к As_2O_5 составляло 3,25, а после десорбции — 3,05. Подобная же картина наблюдалась и во всех остальных опытах.

О превращениях «первичного» осадка. Одновременно с десорбцией избыточной окиси кальция «первичный» осадок постепенно переходит при дальнейшем контакте с маточным раствором в явно кристаллическое состояние. Этот переход хорошо наблюдается даже чисто визуальным путем — под микроскопом после превращения видны ромбические пластинки. На рис. 1 изображена микрофотография получающихся кристаллов. Химический анализ с несомненностью показывает, что они представляют собой декагидрат трикальцийарсената: $3CaO.As_2O_5.10H_2O$. То же подтверждается рентгенограммой кристаллов (рис. 2).

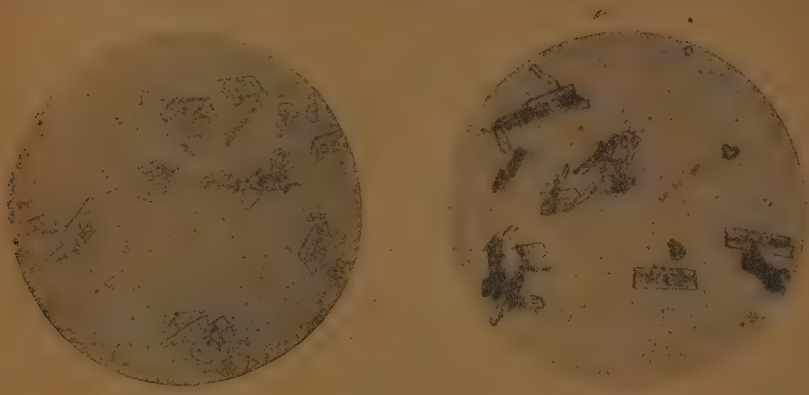
---

* Все указанные в настоящей работе рентгенографические исследования произведены в Институте им. Карпова в рентгеновской лаборатории проф. Г. С. Жданова, а частично в рентгеновском кабинете ИПУПФ В. Наливаевой.

** Титрование раствора велось 0,02 *N* раствором HCl. Разница в указанном содержании окиси кальция отвечает приблизительно 0,7 мл титрованного раствора HCl.

*** Без грубой погрешности можно принять, что объем раствора при кристаллизации «первичного» осадка и его дальнейших превращениях остается неизменным. Содержанием мышьяковой кислоты в маточнике можно пренебречь, так как оно ничтожно мало по сравнению с количеством мышьяковой кислоты в осадке. Это дает возможность по анализу раствора на CaO и с учетом исходных количеств мышьяковой кислоты и окиси кальция легко рассчитывать молярное отношение CaO к As_2O_5 в осадке.

Переход «первичного» осадка в кристаллический декагидрат совершается за время порядка нескольких часов. Замечено, что чем меньше исходное молярное отношение CaO к As_2O_5 (чем ниже pH маточного раствора), тем скорее происходит это превращение. При исходном отношении CaO к As_2O_5, равным 3, для превращения достаточно пяти часов.



а *б*

Рис. 1. Фотографии арсенатов кальция: *а*—3 $CaO.As_2O_5.10H_2O$, образовавшийся из «первичного» осадка; *б*—4 $CaO.As_2O_5.5H_2O$, образовавшийся из 3 $CaO.As_2O_5.10H_2O$

При дальнейшем контакте образовавшегося кристаллического декагидрата с маточным раствором, содержащим не менее 0,2 г/л CaO, протекает превращение $3CaO.As_2O_5.10H_2O$ в пентагидрат тетракальцийарсената — $4CaO \cdot As.O_5.5H_2O$. Этот переход обнаруживается как по балансу окиси кальция (уменьшение ее содержания в растворе во времени), так и по непосредственному анализу отфильтрованного, промытого спиртом и высушенного на воздухе осадка. В качестве примера можно привести один из многочисленных проведенных нами опытов. Было смешано 2 л раствора гидроокиси кальция, содержавшего 1,454 г CaO, с 25 мл раствора мышьяковой кислоты, содержавшего 1,785 г As_2O_5 (исходное молярное отношение CaO к As_2O_5 — 4,5). Сначала образовался «первичный» гелеобразный осадок, который спустя 8 час. при перемешивании с раствором перешел в кристаллический декагидрат. К этому моменту концентрация CaO в растворе составляла 0,32 г/л. После длительного индукционного периода, продолжавшегося около 60 час., началось превращение трикальцийарсента в тетракальцийарсенат, что отмечалось постепенным уменьшением содержания CaO в растворе. Приблизительно через 60 час. изменение концентрации окиси кальция во времени прекратилось вследствие полного превращения трикальцийарсената в тетракальцийарсенат. Содержание CaO в растворе к этому времени снизилось до 0,104 г/л CaO. Анализ кристаллов дал: As_2O_5 — 41,9 %, CaO — 41,36 %, что почти точно отвечает составу $4CaO.As_2O_5.5H_2O$. К тому же выводу приводит и рентгенограмма осадка (рис. 2) и его микроскопическое исследование (рис. 1).

Мы не приводим результатов других опытов, в которых получена аналогичная картина. В этих опытах исходное молярное отношение CaO к As_2O_5 изменялось в пределах от 4,5 до 13,5, а начальные концентрации окиси кальция в растворе от 0,3 до 0,9 г/л CaO. Во всех случаях получался в конечном счете $4CaO.As_2O_5.5H_2O$.

Промежуточными донными фазами при описанных превращениях были смеси: $3CaO.As_2O_5 \cdot 10H_2O + 4\ CaO.\ As_2O_5 \cdot 5H_2O$, что легко наблюдалось под микроскопом и было подтверждено рентгенографически. На рис. 2 даны для сравнения дебаеграммы искусственно приготовленных смесей три- и тетракальцийарсената и двух образцов, полученных при «естествен-

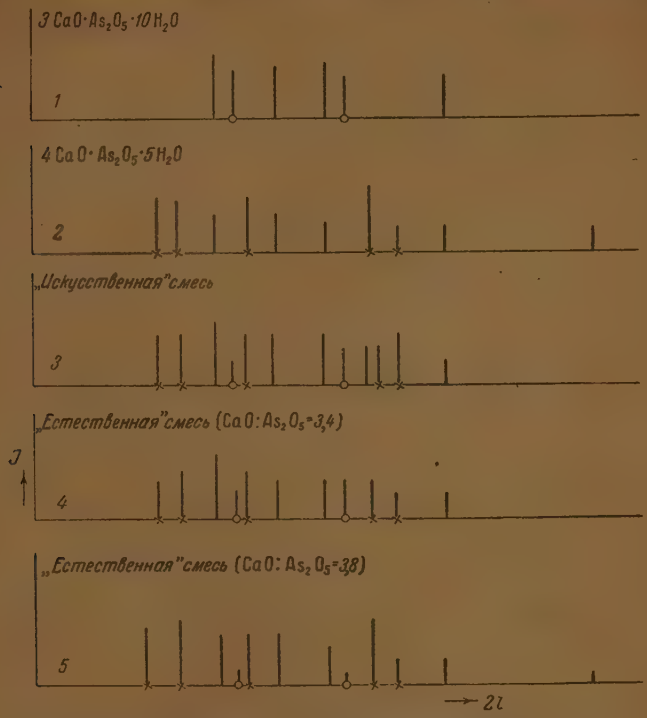


Рис. 2. Дебаеграммы три-тетракальцийарсената: I — интенсивность в условных единицах; $2l$ — диаметр дебаевского кольца; O — линии $3\ CaO.As_2O_5.10\ H_2O$; × — линии $4\ CaO.As_2O_5.10\ H_2O$

ном» превращении трикальцийарсената в тетракальцийарсенат в контакте с маточным раствором. Из рис. 2 видно, что линии «искусственного» образца совпадают с линиями «естественных» образцов, в которых отношение CaO к As_2O_5 было соответственно 3,4 и 3,8. По мере роста отношения CaO к As_2O_5 замечается уменьшение интенсивности линий трикальцийарсената и соответственно увеличение интенсивности линий тетракальцийарсената. Таким образом следует считать, что при 17° С в исследованных нами условиях твердые растворы с переменным содержанием окиси кальция не образуются.

Скорость превращения трикальцийарсената в тетракальцийарсенат растет с увеличением концентрации окиси кальция в растворе. Например, при исходном отношении CaO к As_2O_5 12,8 и соответственно концентрации окиси кальция 0,8 г/л уже через 16 час. образовался тетракальцийарсенат. Между тем, в нашем прежнем примере превращение длилось около 120 час.

Характерной чертой описанного процесса превращения метастабильного трикальцийарсената в тетракальцийарсенат в присутствии раствора является наличие длительного индукционного периода (скрытого периода

превращения). Аналогичные скрытые периоды превращения наблюдались одним из нас ранее и для случаев превращения твердых сульфатов кальция и железа в присутствии раствора [8, 9]. В этих работах высказано предположение, что превращение метастабильной фазы в стабильную идет через раствор. Последний пересыщен по отношению к стабильной фазе, имеющей, естественно, меньшую растворимость по сравнению с метастабильной. Поэтому стабильная фаза кристаллизуется, а первоначально образовавшаяся метастабильная фаза растворяется, снова восстанавливая пересыщение. С этой точки зрения скрытые периоды превращения твердых фаз в присутствии раствора суть аналоги обычных скрытых периодов кристаллизации из пересыщенных растворов. Подтверждением этой аналогии служит резкая зависимость между длительностью скрытого периода превращения и составом раствора: чем выше пересыщение по отношению к стабильной фазе, тем короче скрытый период превращения.

Повидимому, и в случае арсенатов кальция имеет место подобный механизм превращения «через раствор». Первоначально образовавшийся метастабильный (начиная с некоторого определенного молярного отношения CaO к As_2O_5 в растворе) трикальцийарсенат растворяется, а стабильный тетракальцийарсенат, по отношению к которому раствор пересыщен, кристаллизуется. Описанное выше резкое сокращение скрытого периода и общего времени превращения трикальцийарсената с увеличением концентрации окиси кальция в растворе находит себе естественное объяснение в росте пересыщения по отношению к тетракальцийарсенату.

Следует отметить, что при очень высоких концентрациях окиси кальция (близких к насыщению) мы наблюдали образование тетракальцийарсената без заметного визуально промежуточного превращения первичного осадка в кристаллический трикальцийарсенат. Вероятно, что и в данном случае образуется сначала кристаллический декагидрат трикальцийарсената. Однако при очень высоких исходных содержаниях CaO в растворе скрытый период превращения столь мал, что наличие декагидрата не могло быть зарегистрировано с помощью принятой нами экспериментальной методики.

Кристаллизация арсенатов кальция при 40—60°C

О превращениях «первичного» осадка при повышенных температурах. Как и при 17°C, взаимодействие растворов гидроокиси кальция и мышьяковой кислоты при температурах порядка 40—60°C приводит к образованию в первый момент гелеобразного осадка, не имеющего кристаллической структуры. Переход «первичного» осадка в кристаллическое состояние протекает не в столь явной форме, как при 17°. Однако этот переход объективно установлен рентгенографическим путем. Химически «первичный» осадок при 40—60°C, повидимому, идентичен осадку при 17°, что показано анализом, а также по балансу окиси кальция в растворе и осадке. Молярные отношения CaO к As_2O_5 в «первичном» осадке всегда в наших опытах были близки к 3.

Дальнейшее поведение «первичного» осадка при повышенных температурах зависит от содержания окиси кальция в растворе. Если содержание ее в маточнике очень мало (порядка 10^{-2} г CaO в литре), «первичный» осадок переходит в кристаллический дигидрат трикальцийарсената $3CaO.As_2O_5.2H_2O$. При этом происходит частичное обезвоживание «первичного» осадка. С ростом содержания CaO в маточнике образуется непрерывный ряд твердых растворов с переменным содержанием окиси кальция. Это содержание тем больше, чем выше концентрация окиси кальция в маточнике. Изменяя исходное молярное отношение CaO к As_2O_5, мы получили серию твердых растворов, содержавших от 3 до 3,9 молей CaO на моль

As_2O_5. Во всех случаях твердые растворы содержали по анализу 2 моля H_2O на моль безводной соли. Из рис. 3 видно, что рентгенограммы твердых растворов практически не отличались от рентгенограммы дигидрата трикальцийарсената даже при молярном отношении CaO к As_2O_5, близком к 4. Такое сохранение параметров кристаллической решетки

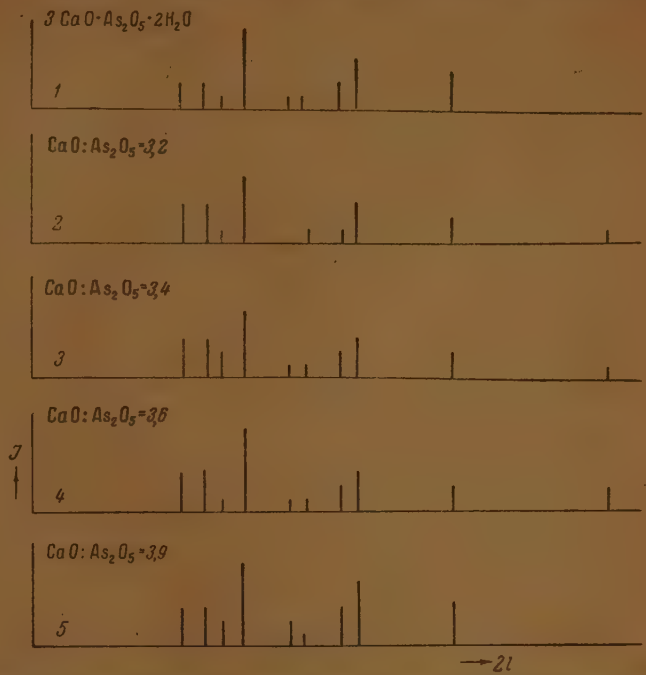


Рис. 3. Дебаеграммы твердых растворов гидроокиси кальция в $3CaO.As_2O_5.2H_2O$: *I* — интенсивность в условных единицах; *2l* — диаметр дебаевского кольца

убеждает в том, что мы имеем дело с твердыми растворами гидроокиси* кальция в дигидрате трикальцийарсената. Действительно, если бы наши осадки представляли собой твердые растворы тетракальцийарсената в трикальцийарсенате, то при молярном отношении CaO к As_2O_5, равном 3,9, осадок содержал бы 90% мол тетракальцийарсената и 10% мол трикальцийарсената. Почти невероятно, чтобы при таком соотношении компонентов твердого раствора практически сохранились параметры кристаллической решетки трикальцийарсената.

В том случае, когда концентрация окиси кальция в маточном растворе после выпадения «первичного» осадка значительна (порядка 0,8 г/л CaO при 60° и 0,6 г/л CaO при 40°C), «первичный» осадок переходит в пентагидрат тетракальцийарсената, не образуя твердых растворов.

Превращения при 40—60° идут значительно быстрее, чем при 17°C. Переход «первичного» осадка в твердые растворы и в тетракальцийарсенат протекает за время порядка двух-трех часов.

Итак, образование твердых растворов гидроокиси кальция в трикаль-

* Если рассчитать количество молей воды на моль $Ca_3(AsO_4)_2$, принимая, что растворенным компонентом является CaO, то получается в среднем величина 2,4. Считая же, что в трикальцийарсенате растворяется $Ca(OH)_2$, получаем соответственно в среднем 2 моля кристаллизационной воды на моль $Ca_3(AsO_4)_2$. Это заставляет полагать, что растворенным компонентом является именно гидроокись, а не окись кальция.

цийарсенате, не наблюдающееся при низких температурах, характерно для кристаллизации арсената кальция при повышенных температурах.

О превращениях кристаллического декагидрата трикальцийарсената. Если кристаллический $3CaO.As_2O_5.10H_2O$ привести в соприкосновение с раствором гидроокиси кальция, то уже при концентрации 0,2 г/л CaO образуется $4CaO.As_2O_5.5H_2O$. В тех же условиях «первичный» осадок, так же как и дигидрат трикальцийарсената, превращаются в твердые растворы. При более низких концентрациях окиси кальция протекает обезвоживание декагидрата с одновременным образованием твердых растворов гидроокиси кальция в дигидрате трикальцийарсената. Сказанное иллюстрируется данными табл. 1. Во многих случаях опыты, отраженные в табл. 1, проводились приблизительно в изоконцентрационных условиях, для чего количество исходной соли бралось достаточно малым по сравнению с количеством раствора гидроокиси кальция. Пентагидрат тетракальцийарсената, раз образовавшись, не изменяется в течение длительного времени соприкосновения как с водой, так и с растворами окиси кальция (опыт № 9 в табл. 1).

Таблица 1

Превращения твердых фаз при 50—60°С

№ по пор.	Исходный осадок	Концентрация CaO в растворе г/л		Время в час.	Конечная твердая фаза
		начальная	конечная		
1	Кристалический $3CaO\cdot As_2O_5\cdot 10\ H_2O$	0,33	0,28	40	$4CaO.As_2O_5.5H_2O$
2	То же	0,22	0,19	65	$4CaO.As_2O_5.5H_2O$
3	» »	0,19	0,16	68	Твердый раствор
4	» »	0,16	0,14	130	Твердый раствор
5	» »	0,14	0,12	110	Твердый раствор
6	» »	0,14	0,14	150	$3CaO.As_2O_5.10H_2O$
7	» »	0,1	0,1	130	$3CaO.As_2O_5.10H_2O$
8	» »	0	0,01	100	$3CaO.As_2O_5.10H_2O$
9	$4CaO.As_2O_5\cdot 5H_2O$	0	0,03	100	$4CaO.As_2O_5.5H_2O$
10	«Первичный» осадок, полученный при 60°С	0,87	0,72	2	$4CaO_2.\ As_2O_5.5H_2O$
11	То же	0,57	0,47	2	Твердый раствор
12	«Первичный» осадок, полученный при 50° С	0,86	0,62	5	$4CaO.As_2O_5.5H_5O$
13	То же	0,57	0,47	2	Твердый раствор
14	$3CaO.As_2O_5.2H_2O$	0,86	0,79	2	Твердый раствор
15	«Первичный» осадок, полученный при 17 °С	0,02	0,02	20	$3CaO\cdot As_2O_5.2H_2O$

Многочисленные опыты, часть которых приведена в табл. 1, свидетельствуют о том, что при 50—60° С:

1) кристаллический декагидрат при концентрациях CaO ниже 0,2 г/л превращается в твердый раствор, а выше — в $4\ CaO.As_2O_5.\ 5H_2O$;

2) «первичный» осадок ведет себя точно таким же образом, но минимальная исходная концентрация окиси кальция для перехода в $4CaO.As_2O_5.\ 5H_2O$ гораздо выше, а именно 0,8 г/л;

3) дигидрат трикальцийарсената при любом содержании окиси кальция в растворе превращается в твердые растворы.

Способностью растворять гидроокись кальция в твердом состоянии, как вытекает из проведенных опытов, обладает только дигидрат, но не декагидрат трикальцийарсената. Этим объясняется, почему при низких температурах (17—20°), при которых трикальцийарсенат кристаллизуется в виде декагидрата, не образуется твердых растворов. При повышенных

емпературах (порядка 50—60°) стабилен дигидрат, который и образует вердые растворы. В табл. 1 приведен один из опытов (№ 14) непосредственного перехода $Ca_3(AsO_4)_2.2H_2O$ в твердый раствор при высоком содержании CaO в растворе (0,8 г/л).

Можно предположить, что при повышенной температуре параллельно протекают два процесса: а) обезвоживание «первичного» осадка с переходом его в дигидрат трикальцийарсената или твердые растворы и б) превращение «первичного» осадка в тетракальцийарсенат. Скорость этих параллельно протекающих процессов резко зависит от концентрации CaO в растворе. При высоких концентрациях окиси кальция (0,8 г/л и выше) переход в тетракальцийарсенат совершается настолько быстро, что обезвоживание «первичного» осадка не успевает пройти в заметной степени. Поэтому в этих условиях не наблюдается образование твердых растворов. При низких концентрациях окиси кальция образование тетракальцийарсената протекает очень медленно и «первичный» осадок успевает обезводиться с образованием дигидрата трикальцийарсената или твердых растворов. Повидимому, сам «первичный» осадок является лучшей «подкладкой» для образования зародышей дигидрата, чем кристаллический декагидрат трикальцийарсената. Поэтому образование твердых растворов протекает в данном случае в более широкой области концентраций CaO в растворе (до 0,8 г/л CaO), чем в случае кристаллического декагидрата (верхний предел образования твердых растворов 0,2 г/л CaO).

Выводы

1. При смешении растворов гидроокиси кальция и мышьяковой кислоты в широких пределах молярного соотношения CaO к As_2O_5 при температуре 17—60° С выпадает в качестве первичной фазы гелеобразный осадок, не имеющий явной кристаллической структуры. По своему химическому составу «первичный» осадок близок к декагидрату трикальцийарсената.

2. При температуре 17—20° «первичный» осадок превращается в кристаллический декагидрат трикальцийарсената. Последний при достаточных содержаниях окиси кальция в растворе является метастабильным и превращается в пентагидрат тетракальцийарсената.

3. Превращение кристаллического трикальцийарсената в тетракальцийарсенат характеризуется наличием индукционного периода (скрытого периода превращения). Этот период тем менее длителен, чем выше концентрация CaO в растворе.

4. По аналогии с рядом ранее изученных превращений твердых фаз в присутствии раствора предположено, что превращение трикальцийарсената в тетракальцийарсенат протекает «через раствор». С этой точки зрения скрытый период превращения метастабильного трикальцийарсената равен скрытому периоду кристаллизации стабильного тетракальцийарсената из пересыщенного по отношению к нему раствора.

5. При повышенных температурах (порядка 40—60°) «первичный» осадок рекристаллизуется в дигидрат трикальцийарсената либо в твердые растворы гидроокиси кальция в дигидрате трикальцийарсената. При повышенных содержаниях окиси кальция в растворе протекает превращение «первичного» осадка в пентагидрат тетракальцийарсената.

6. Установлено, что только дигидрат трикальцийарсената способен растворять гидроокись кальция в твердом состоянии. В тех же условиях декагидрат трикальцийарсената переходит в тетракальцийарсенат.

7. Фазовые превращения кристаллического трикальцийарсената протекают с тем большей скоростью, чем выше содержание CaO в растворе и чем выше температура.

Институт по удобрениям и
инсектофунгисидам им. Самойлова
Москва

Поступила
30.X.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Т. Серебренникова, Журн. прикл. химии, **13**, 1539, 1939.
2. O. A. Nelson, Häring, J. Amer. Chem. Soc., **59**, 2216, 1937.
3. C. M. Smith, J. Amer. Chem. Soc., **42**, 259, 1920.
4. G. W. Pearce, L. B. Norton, J. Amer. Chem. Soc., **56**, 1104, 1936.
5. G. W. Pearce, A. W. Avens, J. Amer. Chem. Soc., **59**, 5, 1937.
6. H. V. Tartar, L. Wood, E. Hiner, J. Amer. Chem. Soc., **46**, 809, 1924.
7. H. Guerin, Annales de Chimie, **16**, 101, 1941.
8. А. П. Белопольский, А. А. Тапёрова, М. Н. Шульгина, Журн. прикл. химии, **12**, 3, 1939.
9. А. П. Белопольский, В. Н. Колычева, С. Я. Шпунт, Журн. прикл. химии, **21**, 794, 1948.

РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ БРОМИСТОГО АЛЮМИНИЯ С ГАЛОГЕНИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В БЕНЗОЛЕ

З. А. Шека и И. А. Шека

Многочисленные исследования систем, содержащих галогениды алюминия и щелочных металлов, показали, что эти галогениды образуют между собой комплексные соединения [1]. Комплексные молекулы в растворах в значительной степени ассоциированы [2] и как в расплавах, так и во многих растворителях частично ионизованы. Например, в системе $KBr - AlBr_3$ в бензоле установлен состав катионов (K^+ и $K_2AlBr_4^+$) и анионов ($AlBr_4^-$ и $Al_2Br_7^-$) [3]. Сложный анион обнаружен также в нитробензольных и бромэтильных растворах комплексных соединений бромистого алюминия с бромидами калия и натрия.

Хотя на основании этих исследований мы и располагаем некоторыми данными по составу комплексов и ионов в изучаемых системах, однако остается еще неразрешенным вопрос о характере связи между молекулами, составляющими указанные комплексные соединения.

Для выяснения природы связи между бромистым алюминием и щелочными галогенидами мы воспользовались свойством элементов изменять свою рефракцию в зависимости от того, какой вид связи устанавливается между координированными молекулами или атомами и центральным атомом комплексного соединения. Известно, что переход от связи ионной к связи ковалентной сопровождается уплотнением электронных оболочек атомов и уменьшением рефракции [4, 5, 6 и 7].

Взаимодействие галогенидов щелочных металлов с такими преимущественно гомеополярными соединениями, как галогениды алюминия, приводит к образованию ионизованных комплексных соединений, что проявляется, например, в электропроводности их расплавов и растворов. Одновременно при образовании комплексных соединений галогенидов алюминия и щелочных галогенидов наблюдается дальнейшее уменьшение молекулярной рефракции.

Такое изменение рефракции впервые наблюдали Плотников и Подорван [8] при исследовании хлористых натрия и калия в нитробензольном растворе хлористого алюминия.

В настоящей работе мы определили рефракцию бромистого алюминия в бензоле и исследовали комплексные соединения бромистого алюминия с бромидами и хлоридами лития, натрия и калия.

Экспериментальная часть

Измерения рефракции проводились при 20° ± 0,02°C с натриевой лампой ($\lambda = 589{,}3$ мμ). Результаты, полученные для *D*-линии натрия, позволяют делать сравнения с литературными данными, не прибегая к экстраполяции на бесконечно большую длину волны, так как в большинстве опубликованных работах приводятся рефракции, относящиеся именно к *D*-линии.

Молекулярная рефракция вычислялась по формуле

$$MR = \frac{M_2}{g}\left(\frac{n_{1,2}^2 - 1}{n_{1,2}^2 + 2} \cdot \frac{g + w}{d_{1,2}} - K \cdot w\right),$$

где $n_{1,2}$ и $d_{1,2}$ — показатель преломления и удельный вес раствора, g и M_2 — навеска и молекулярный вес растворенного вещества, $K = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{1}{d_1}$ — удельная рефракция растворителя — бензола при 20°C ($d_1 = 0{,}8785$; $n = 1{,}50144$), w — навеска бензола.

Определения показателей преломления в большей части опытов проводились при высокой концентрации растворов, так как работа с разведенными растворами, содержащими бромистый алюминий, вызывает искажение результатов вследствие гидролиза.

Рефракция бромистого алюминия в бензоле

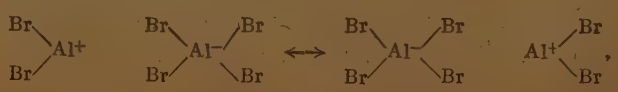
Таблица 1

№ по пор.	%	C_2	$d_{1,2}$	$n_{1,2}$	MR $^1/_2Al_2Br_6$
1	2,32	0,00691	0,8926	1,50203	32,19
2	3,33	0,00998	0,8991	1,50238	32,03
3	4,94	0,01498	0,9093	1,50276	32,01
4	23,07	0,08069	1,0422	1,50773	32,02
5	25,63	0,09161	1,0644	1,50918	32,25
6	31,46	0,11841	1,1191	1,51133	32,00
7	33,14	0,12669	1,1343	1,51171	32,22
8	36,49	0,14391	1,1691	1,51335	32,23
			Среднее		32,12

В изучаемых растворах бромистый алюминий при значительных концентрациях находится в виде димерных молекул [9], поэтому расчет велся на $^1/_2\,Al_2Br_6$.

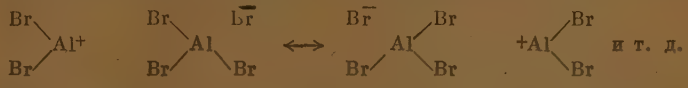
Как видно из табл. 1, средняя величина молекулярной рефракции $^1/_2\,Al_2Br_6$ в бензоле равна 32,12 см³, что значительно меньше величины рефракции для суммы свободных ионов ($R_{Al^{+++}} + 3R_{Br^-} = 38{,}15$) [7]. Если исходить из того положения, что чисто гомеополярная связь алюминия с бромом, по сравнению со связью ионной, должна дать понижение молекулярной рефракции бромистого алюминия на 12 см³ (из расчета 4,0 см³ на один атом брома [4, 6]), то экспериментально найденное понижение соответствует приблизительно 50% ковалентной связи в бромистом алюминии. Полученное соотношение ионной и ковалентной связи для бромистого алюминия несколько выше вычисленного из электросродства элементов (по Паулингу [10] — 34,6%; по Некрасову [11] — 32,2%). Такое расхождение между вычисленными и экспериментально найденными величинами можно объяснить увеличением рефракции за счет образования дополнительных ионных структур в удвоенной молекуле бромистого алюминия.

Согласно электронографическим исследованиям [12] атомы молекулы Al_2Br_6 расположены на вершинах двух искаженных тетраэдров с общим ребром. Сыркин и Дяткина [6] указывают, что для Al_2Br_6, Al_2Cl_6 и Al_2J_6 расположение атомов такое же, как и для B_2H_6. Поэтому строение димерных молекул бромистого алюминия можно представить в виде следующих равноценных резонансных структур:



как это было предложено Коршаком и Лебедевым [13] для хлористого алюминия.

Подобные структуры не единственно возможны для объяснения рефрактометрических данных. Молекулярная рефракция иона алюминия не велика, всего 0,15 см³ и, следовательно, нельзя объяснить наблюдаемые изменения рефракции галогенидов алюминия только поляризуемостью алюминия. В представленных структурах связь галоидов с алюминием предполагается гомеополярной. В этом случае, как мы уже указывали, ковалентно связанные атомы алюминия и брома должны были бы дать уменьшение рефракции примерно на 12 см³, что намного отличается от экспериментально найденных величин в бензоле или в газообразном состоянии. Поэтому на основании опытных величин молекулярной рефракции следует допустить, помимо указанных структур в удвоенной молекуле бромистого алюминия, еще структуры с отрицательно заряженными ионами брома, например.



Наличие в галогенидах алюминия резонирующих структур упрочняет удвоенные молекулы, однако не может объяснить большой прочности этих молекул (энергия диссоциации Al_2Cl_6 равна 29 ккал, для Al_2Br_6 26,5 ккал и для Al_2J_6 22,5 ккал [14]).

Для объяснения прочности димерных молекул необходимо принять во внимание еще и акцепторные свойства алюминия, связанные с достройкой его восьмиэлектронной оболочки в соединениях с преимущественно ковалентной связью. В случае образования комплексных соединений акцепторная функция алюминия проявляется в большой склонности галогенидов алюминия давать прочные комплексные соединения состава 1 : 1. В удвоенных молекулах галогенидов алюминия акцепторные свойства алюминия проявляются в образовании дополнительной связи со связующими атомами галоидов, играющими роль доноров.

Таким образом, большая прочность димерных молекул галогенидов алюминия может быть объяснена донорно-акцепторными свойствами молекул галогенидов алюминия и суперпозицией резонансных структур.

Комплексные соединения $MeHal.Al_2Br_6$ готовились сплавлением эквимолекулярных количеств соответствующих галогенидов. Определение рефракции производилось в растворах, содержащих от 0,2 до 9,0 мол. % комплекса.

Приведенные ниже экспериментальные данные показывают, что рефракция комплексных соединений галоидных солей щелочных металлов и бромистого алюминия очень мало зависит от концентрации, и изменения ее в интервале исследованных концентраций лежат в пределах ошибок опыта. Подобные же явления наблюдаются и в водных растворах.

Исследования водных растворов щелочных галогенидов KCl, KBr и NaCl [4,15] при помощи рефрактометра и интерферометра показали, что изменения рефракции с разбавлением незначительны [15] (не превышают 0,2 см³).

Незначительные изменения молекулярной рефракции в зависимости от концентрации щелочных галогенидов в водных растворах, а также их комплексных соединений с бромистым алюминием в бензольных растворах позволяют сравнивать полученные величины рефракции комплексных соединений $MeHal.Al_2Br_6$ с рефракцией отдельных ионов, определение которых, как известно, проводилось в водных растворах с экстраполяцией на бесконечное разведение.

В табл. 2 и 3 приведены данные по определению рефракции ком-

плексных соединений бромистого алюминия с бромидами и хлоридами лития, натрия и калия.

В табл. 4 приведены отклонения рефракции изучаемых комплексных соединений от суммы рефракции бромистого алюминия (измеренного в бензоле) и галогенидов щелочных металлов, вычисленных из ионов по Фаянсу.

Таблица 2

Рефракция комплексных соединений $MeCl \cdot Al_2Br_6$ в бензоле

Соединение	%	C_s	$d_{1,2}$	$n_{1,2}$	MR
$LiCl.Al_2Br_6$	5,72	0,00816	0,9145	1,50326	70,06
	6,86	0,00990	0,9220	1,50364	70,17
	7,80	0,01135	0,9284	1,50400	70,13
	8,23	0,01201	0,9312	1,50407	70,10
	19,12	0,03107	1,0127	1,50437	70,13
	29,06	0,05264	1,1000	1,51369	70,27
$NaCl.Al_2Br_6$	5,30	0,00732	0,9120	1,50302	70,51
	6,28	0,00876	0,9187	1,50349	70,59
	8,33	0,01183	0,9327	1,50423	70,53
	10,82	0,01576	0,9504	1,50529	70,64
	12,00	0,01767	0,9590	1,50577	70,64
	25,31	0,04281	1,0671	1,51120	70,44
$KCl.Al_2Br_6$	3,61	0,00494	0,9011	1,50252	72,31
	4,00	0,00550	0,9037	1,50269	72,17
	22,32	0,03560	1,0412	1,50990	72,17
	27,86	0,04726	1,0915	1,51263	72,21
	31,71	0,05631	1,1296	1,51490	72,30

Таблица 3

Рефракция комплексных соединений $MeBr.Al_2Br_6$ в бензоле

Соединение	%	C_s	$d_{1,2}$	$n_{1,2}$	MR
$LiBr.Al_2Br_6$	6,52	0,00871	0,9207	1,50361	72,87
	14,83	0,02145	0,9815	1,50724	73,11
	15,04	0,02181	0,9838	1,50773	73,11
	23,59	0,03741	1,0553	1,51200	73,35
	29,33	0,04966	1,1096	1,51472	72,90
	46,06	0,09700	1,3012	1,52394	72,83
$NaBr.Al_2Br_5$	9,11	0,01215	0,9389	1,50424	73,06
	10,54	0,01425	0,9497	1,50510	73,19
	14,79	0,02085	0,9817	1,50672	73,23
	18,93	0,02786	1,0161	1,50899	73,18
	19,37	0,02864	1,0199	1,50924	73,16
	21,29	0,03213	1,0371	1,51058	73,20
$KBr.Al_2Br_6$	3,20	0,00394	0,8990	1,50253	75,26
	3,60	0,00444	0,9017	1,50271	75,19
	6,28	0,00793	0,9200	1,50381	75,01
	10,17	0,01335	0,9479	1,50558	75,26
	38,64	0,07017	1,2136	1,51969	75,05

Как видно из приведенных данных, при образовании комплексных соединений из бромистого алюминия и галогенидов щелочных металлов

аблюдается уменьшение рефракции по сравнению с рефракцией, вычисленной из отдельных компонентов. Подобное уменьшение молекулярной ефракции свидетельствует о значительной деформации ионов, вступающих в соединение.

Таблица 4

Соединение	MR эксперим.	MR ионная из $Me^+ + Hal^- + R_{Al_2Br_6}$	ΔR
$LiCl.Al_2Br_6$ . . .	70,15	73,51	3,36
$NaCl.Al_2Br_6$ . . .	70,56	73,81	3,35
$KCl.Al_2Br_6$ . . .	72,23	75,53	3,30
$LiBr.Al_2Br_6$ . .	73,03	77,10	4,07
$NaBr.Al_2Br_6$ . .	73,17	77,40	4,23
$KBr.Al_2Br_6$ . . .	75,15	79,13	3,98

Отклонение от аддитивного значения рефракции в случае хлоридов авно 3,3 см³, у бромидов оно достигает в среднем 4,1 см³. Уменьшение ефракции, полученное в наших опытах для комплексных соединений лоридов и бромидов щелочных металлов с бромистым алюминием, анаогично уменьшению рефракции при образовании галоидоводородов из алоген-ионов [4]. Следовательно, по аналогии можно считать, что одна ара внешних электронов октетных оболочек ионов хлора или брома гаогенида щелочного металла образует донорно-акцепторную связь с бромистым алюминием и что связь брома или хлора щелочного галогенида дентична со связью галоида в галоидоводороде, т. е. преимущественно омеополярна.

Следует отметить, что понижение молекулярной рефракции при обраовании комплексных соединений $MeCl.Al_2Br_6$ и $MeBr.Al_2Br_6$ больше, ем понижение, приходящееся на один атом хлора или брома при обраовании бромистого и хлористого алюминия. Объясняется это тем, что меньшение рефракции, наблюдающееся в комплексных соединениях, ызывается двумя причинами: с одной стороны, имеет место уменьшение ефракции за счет того, что ион галоида щелочного металла связывается овалентно с алюминием; с другой стороны, имеет место частичное наруление резонанса ионных структур в удвоенной молекуле бромистого алюиния вследствие образования комплексного соединения, что также вызывает понижение рефракции.

Выводы

1. Определена молекулярная рефракция бромистого алюминия и его омплексных соединений с хлоридами и бромидами лития, натрия и кая в бензоле.

2. Молекулярная рефракция $^1/_2\ Al_2Br_6$ в бензоле равна 32,12 см³.

3. При образовании комплексных соединений бромистого алюминия хлоридами или бромидами щелочных металлов молекулярная рефракия уменьшается по сравнению с рефракцией, вычисленной из компонентов, входящих в состав комплексного соединения. Отклонения от аддитивности для хлоридов щелочных металлов в среднем равно 3,3 см³, для ромидов 4,1 см³. Это заставляет считать, что ионы хлора или брома щеочного галогенида связываются с бромистым алюминием главным обраом гомеополярно.

Институт общей и неорганической химии
Академии наук УССР
Киев

Поступила
8.I.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. А. Фиалков, Успехи химии, **15**, 485, 1946; В. А. Плотников, С. И. Якубсон, ЖРФХО, **60**, 1585, 1928; В. А. Плотников, Е. Я. Горенбейн, ЖОХ, **9**, 880, 1939.
2. З. А. Янкелевич и И. А. Шека, ЖОХ, **9**, 880, 1939.
3. З. А. Шека, Зап. Інст. Хімії АН УССР, 9, 193, 1947.
4. K. Fajans. Z. phys. Chemie, B., **24**, 118, 1934.
5. М. Е. Дяткина, Журн. физ. хим., **15**, 597, 1941.
6. Я. К. Сыркин, И. Е. Дяткина. Химическая связь и строение молекул, Госхимиздат, 1946.
7. M. Bredig u. F. Koch, Z. phys. Chemie, B, **24**, 187, 1934.
8. В. А. Плотников, И. М. Подорван, Зап. Інст. Хімії, **3**, 159, 1936.
9. В. А. Плотников, И. А. Шека, З. А. Янкелевич, ЖОХ, **9**, 868, 1939.
10. Л. Паулинг, Природа химической связи, стр. 77, Госхимиздат, 1947.
11. Б. В. Некрасов, ЖОХ, **16**, 983, 1797, 1946.
12. K. Palmer a. N. Elliott, J. Am. Chem. Soc., **60**, 1852, 1938.
13. В. В. Коршак, Н. Н. Лебедев, ДАН СССР, **57**, 263, 1947.
14. Gmelins, Handbuch d. anorg. Chemie, **35**, Nr. 1, 186, 221, 237, 1933.
15. А. И. Бродский, Ж. М. Шершевер, Вісті Інст. фіз. хім., **4**, 165, 1934.

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛОВОГО АЛКОГОЛЯ. I

Г. И. Дистлер и З. Г. Пинскер

Структура пленок высокополимерных соединений привлекает к себе за последнее время внимание многих исследователей. В большинстве опубликованных работ приведены результаты рентгенографического изучения ориентированных «кристаллических» образцов; нерастянутые аморфные образцы изучались очень мало. Электронографический же метод с одинаковым успехом может быть применен к исследованию ориентированных и неориентированных образцов высокополимерных соединений [1,2].

Высокополимерные вещества занимают промежуточное положение между жидкостями и кристаллами, что позволяет применять методы кристалло-структурного анализа и теорию молекулярного рассеяния электронов. Сочетая оба метода, можно получить ценные данные, относящиеся к форме, размерам и взаимной ориентации молекул.

В настоящей работе приведены результаты изучения нерастянутых пленок поливинилового алкоголя, ранее не подвергавшихся электронографическому исследованию. В целях сравнения были также получены электронограммы для нерастянутых пленок найлона.

Поливиниловый алкоголь имеет чрезвычайно простой химический состав ($—CH_2—CH\cdot OH—$). Пленки поливинилового алкоголя могут быть легко растянуты.

При исследовании нерастянутых образцов весьма эффективно использование теории молекулярного рассеяния [3,4]. Полученные нами электронограммы от нерастянутых пленок поливинилового алкоголя были сопоставлены с кривыми интенсивности молекулярного рассеяния, вычисленными на основе определенных структурных представлений.

В результате такого сопоставления удалось установить характер упорядоченности молекул в нерастянутых аморфных пленках поливинилового алкоголя и разобрать некоторые общие закономерности, характерные для электронограмм от нерастянутых пленок, различных высокополимерных соединений.

Экспериментальная часть

Для электронографического исследования высокополимерных веществ требуются тонкие пленки толщиной порядка 10^{-6} см. Для этой цели полимер растворяют в соответствующем органическом растворителе и капля полученного раствора наносится на поверхность воды; капля растекается по поверхности, и после испарения растворителя образовавшаяся пленка улавливается латунной рамкой.

Поливиниловый алкоголь растворим только в воде, поэтому была разработана специальная методика, позволяющая легко получать достаточно тонкие пленки. На латунной рамке укреплялась целлулоидная пленка толщиной порядка 10^{-6} см. На эту пленку выливалось несколько капель 0,05%-ного водного раствора поливинилового алкоголя. После высушивания целлулоидная пленка удалялась обработкой в амилацетате

или ацетоне, а оставшаяся на рамке пленка поливинилового алкоголя подвергалась электронографическому исследованию.

Пленки найлона приготовлялись другим способом. Найлон растворялся в феноле и 0,1 %-ный раствор смешивался с равным количеством хлороформа, затем несколько капель выливалось на поверхность воды. Полученная пленка ловилась на рамку, высушивалась и подвергалась электронографическому исследованию.

Снимки производились в электронографе, описанном в статье З. Г. Пинскера и Б. К. Вайнштейна [5], с расстоянием от образца до фотопластинки в 680 мм и с напряжением ~40 kV, что соответствует электронной волне $\lambda \sim 0{,}06$ Å. Время экспозиции в среднем составляло 5—10 сек. Длина электронной волны определялась по парафину или по металлическому серебру, напыленному на пленку поливинилового алкоголя.

Нами были получены электронограммы от пленок поливинилового алкоголя, пленок найлона и пленки поливинилового алкоголя, помещенной на близком расстоянии от фотопластинки (220 мм) (рис. 1 и 2).

Электронограмма от нерастянутой пленки поливинилового алкоголя образована равномерно зачерненными по окружности кольцами, резкость которых стоит между диффузным (чисто молекулярным) и кристаллическим рассеянием. Съемка этих пленок при косом положении к пучку не меняет картины.

Пользуясь формулой

$$d = \frac{L\lambda}{r}$$

(где L — расстояние от образца до фотопластинки, λ — длина электронной волны и r — радиус кольца), мы вычислили периоды идентичности, отвечающие кольцам на электронограммах. Соответствующие данные сведены в табл. 1.

Наконец, электронограммы от двух образцов найлона дали примерно одинаковую картину колец, резкость которых почти не отличается от нормального рассеяния в кристаллах. При съемке под углом наблюдалось образование характерных дуг по наиболее интенсивным внутренним кольцам.

Таблица 1

№ кольца по пор.	1	2	3	4
Периоды d в Å	4,54	2,23	1,70	1,26
Качественно оцененные интенсивности	оч. сильн.	сильн.	оч. слаб.	слаб.

Расчет кривых молекулярного рассеяния для пленок поливинилового алкоголя

При расчете кривых молекулярного рассеяния от нерастянутых пленок высокополимеров необходимо иметь в виду следующее. Электронография молекул в парах имеет своей целью определение структуры рассеивающей молекулы. Параметрами этой структуры являются межатомные расстояния и валентные углы внутри молекулы. Задача разре-

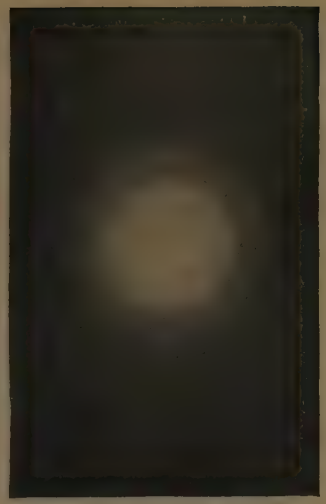


Рис. 1. Электронограмма от нерастянутой пленки поливинилового алкоголя

Рис. 2. Электронограмма от нерастянутой пленки найлона; плоскость пленки перпендикулярна к начальному пучку

пима, если исследуются молекулы сравнительно простого строения и элек-
тронограмма содержит достаточное число колец, например 8—10. Подбирая
соретическим путем модель, наиболее отвечающую эксперименталь-
ным максимумам, исследователи в большей степени используют дальние
кольца, так как угловое положение дальних максимумов особенно чув-
твительно к изменениям структурной модели.

При исследовании нерастянутых пленок высокополимеров мы встре-
аемся с совершенно иной картиной. Прежде всего бросается в глаза рез-
кое несоответствие между огромным числом параметров, характеризу-
ющих структуру молекул, которые состоят из десятков тысяч атомов,
с числом наблюдаемых на электронограммах колец; для всех исследован-
ных пленок высокополимеров наблюдается 3—5 колец на снимках. Это
несоответствие, очевидно, делает решение задачи определения структуры
цепной молекулы (или ее звена) практически невозможным. Задача еще
более затрудняется вследствие того, что основные межатомные расстояния
звеньях (например C — C в линейных полимерах) мало отличаются
руг от друга. Только при изучении растянутых образцов можно надеяться
олучить данные относительно структуры цепных молекул.

Однако нетрудно видеть, что при изучении нерастянутых пленок
высокополимеров возникают другие структурные проблемы.

Образование пленки происходит обычно в результате испарения рас-
ворителя. Нет основания предполагать, что при этих условиях молекулы
о всей длине сохраняют правильную форму. Наиболее вероятно, что
ишь в отдельных жестких участках, состоящих из небольшого числа
веньев, сохраняются межатомные расстояния и валентные углы, отве-
ающие идеальной химической структурной формуле. Форма молекулы
целом неправильная, что следует из известного противопоставления
порядоченности в кристаллических и жидких телах. Действительно,
кристаллах тепловое смещение атомов происходит вокруг их идеаль-
ого положения таким образом, что изменение межатомных расстояний
среднем одинаково как для близких, так и для далеко отстоящих пар
томов.

В противоположность этому тепловые колебания в растворе высоко-
олимера приводят к возрастанию величины относительного смещения
з идеального положения с увеличением расстояния для выбранной пары
томов. В результате сохраняется лишь ближний порядок.

Помимо существования жестких участков в каждой цепной молекуле
ажнейшей чертой структуры пленок высокополимеров является возмож-
ое образование областей упорядочения в результате взаимодействия
оседних цепей и происходящего от этого эффекта ориентации их жестких
частков.

Вопрос о том, следует ли принимать во внимание только тепловое
вижение в растворе, которое определило начальную структуру пленки,
ли же оно играет существенную роль и в самой пленке, требует специаль-
ого экспериментального и теоретического исследования.

Таким образом, вместо задачи определения структуры молекулы, ко-
орую решает электронография газовых молекул, в электронографии не-
астянутых высокополимерных пленок решаются задачи вторичной струк-
уры или строения областей упорядочения, т. е. требуется установить
уществование и размеры жестких участков цепей и характер их взаимной
риентации.

Для того чтобы проанализировать характер упорядоченности в не-
астянутых пленках поливинилового алкоголя, полученные эксперимен-
альные результаты были сопоставлены с теоретически рассчитанными
ривыми молекулярного рассеяния для различных структурных моделей
ленок.

В качестве исходных моделей были приняты аморфная, неупорядо-
енная и упорядоченная структура пленок поливинилового алкоголя.

Нам казалось целесообразным выделить крайние случаи ориентации молекул и провести для них расчет молекулярного рассеяния. Аморфная модель структуры представляет совокупность цепных молекул, совершенно дезориентированных друг относительно друга. Величина жесткого участка цепи, в котором сохраняются постоянными межатомные расстояния, принималась соответственно равной двум, трем, четырем, шести и восьми углеродным атомам по длине цепи. Расстояние между углеродными атомами, считая через один, принималось равным 2,52 Å.

При расчете упорядоченной структуры в основу была положена модель структуры, построенной из попарно связанных молекул, ориентированных [6] своими осями параллельно друг другу. Соответствующие межатомные расстояния были взяты из работы Муни. Были рассчитаны различные варианты для двух крайних случаев упорядоченной структуры.

В первом случае предполагалась фиксированная ориентация двух соседних цепей поливинилового алкоголя с жестким участком вдоль оси молекулы, соответственно равным: 2,52; 5,04; 7,56; 10,08; 12,60; 20,16; 25,20 Å.

Во втором случае предполагалась фиксированная ориентация восьми цепей поливинилового алкоголя с размером упорядоченной области вдоль цепи молекулы, равным 2,52 Å, а в перпендикулярном направлении равным 22,4 Å.

Разумеется, если такие упорядоченные области цепей существуют, то они совершенно дезориентированы друг по отношению к другу.

Расчет производился по формуле:

$$I'\left(\frac{\sin\theta/2}{\lambda}\right) = \frac{I_1}{I_2 + I_3}, \tag{1}$$

где

$$I_1 = k\sum_i\sum_j \frac{(Z-F)_i(Z-F)_j}{s^4}\cdot\frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}}, \tag{2}$$

$$I_2 = k\sum_i \frac{(Z-F)_i^2}{s^4}, \tag{3}$$

$$I_3 = k\sum \frac{S_i}{s^4}, \tag{4}$$

$$s = \frac{4\pi\sin\theta/2}{\lambda}; \qquad k = I_0\left[\frac{8\pi^2 m\varepsilon^2}{h^2}\right]^2,$$

где I_1 — молекулярное рассеяние, I_2 — атомное когерентное рассеяние, I_3 — атомное некогерентное рассеяние, Z — атомный номер, F — атомная амплитуда для рентгеновских лучей, r_{ij} — расстояния между i и j атомами в молекуле.

Величина S_i была вычислена из таблиц Бевилога.

Длина электронной волны принималась равной 0,06 Å. Все экспериментальные данные были пересчитаны на эту длину волны. Расчет был сделан для углов $\frac{\theta}{2}$ в интервале от 0°10′ до 3°5′. Расчет для углов, бо́льших 1°45′, производился для выяснения причины отсутствия диффракционных максимумов при больших углах рассеяния.

Рассеяние атомами водорода не учитывалось.

Следует подчеркнуть, что расчет был произведен по точной формуле без замены $(Z - F)$ на Z, что повышает надежность результатов, особенно для малых углов рассеяния.

Кроме того, была вычислена суммарная интенсивность рассеянных электронов по формуле:

$$I = I_1 + I_2 + I_3$$

$$I = k\left[\sum_i \frac{(Z-F)_i^2}{s^4} + \sum_i \sum_j \frac{(Z-F)_i (Z-F)_j}{s^4} \cdot \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}} + \sum_i \frac{S_i}{s^4}\right] \quad (5)$$

для некоторых вариантов.

Обсуждение результатов

Для сопоставления с экспериментальными результатами нами были вычерчены кривые молекулярного рассеяния по данным, вычисленным из формул (1) и (2). Благодаря сокращению множителя $1/s^4$, дающего быстро спадающий фон, выражение $I'\left(\frac{\sin\theta/2}{\lambda}\right) = \frac{I_1}{I_1 + I_3}$ выявляет периодическую функцию рассеяния, зависящую от структуры рассеивающего участка пленки.

Эти кривые, отнесенные к значениям θ, представлены на рис. 3. При сравнении кривых рассеяния с экспериментом следует обращать главное внимание на совпадение углового положения максимумов на электронограммах с теоретическим, потому что высота максимума на кривой рассеяния характеризует только их относительную интенсивность без учета резкого падения интенсивности с увеличением угла рассеяния.

Кривые *1*, *2*, *3*, *4*, *5* рассчитаны в предположении совершенно изолированных молекул, не занимающих никаких предпочтительных положений друг по отношению к другу, т. е. истинного молекулярного рассеяния. Кривые *6*, *7*, *8*, *9*, *10*, *11*, *12* и *13* относятся к упорядоченным областям пленки. Молекулы, являясь в целом взаимно неупорядоченными, на сравнительно небольших участках ориентируются и образуют упорядоченную область, т. е. мы имеем случай межмолекулярного рассеяния.

Сравнивая угловое положение максимумов рассеяния на кривых с угловым положением диффракционных колец на электронограмме, мы подвергли проверке различные представления о структуре нерастянутой пленки поливинилового алкоголя.

Прежде всего необходимо отметить, что кривые *1—5* отличаются от экспериментальных данных и от остальных кривых отсутствием максимума, соответствующего $d \sim 4{,}5$ Å. Таким образом, однозначно решается вопрос о наличии в пленках поливинилового алкоголя областей межмолекулярной упорядоченности. По всей вероятности, значение $d \sim 4{,}5$ Å представляет наименьшее расстояние между молекулами, которые упакованы плотнейшим образом.

Максимумы, отвечающие $d \sim 1{,}2$ и $d \sim 2{,}2$ Å, имеются как на кривых, рассчитанных для одной цепи, так и на кривых, рассчитанных для упорядоченных областей. Следовательно, эти максимумы представляют периодичности по длине цепной молекулы и почти не зависят от структуры пленки. Они имеются на электронограммах, полученных от аморфных и от растянутых образцов.

Весьма интересно наличие на электронограммах нового максимума $d \sim 1{,}7$ Å, который не представлен на кривых *6—12*.

Этот максимум слабее по интенсивности, чем максимум с 1,26 Å, хотя последний отвечает большему углу рассеяния. Появление этого максимума можно объяснить увеличением линейных размеров рассеивающих областей, причем не только по оси молекулы, но, что существенно, и в поперечных направлениях. Максимум появляется на кривой рассеяния *13*, рассчитанной для упорядоченной области размером в 2,52 Å по длине

цепи и в 22,4 Å — в перпендикулярном направлении (для облегчения расчета была принята прямоугольная форма упорядоченной области).

Малая интенсивность третьего максимума объясняется сравнительно небольшими размерами упорядоченных областей в поперечных направлениях к оси молекул.

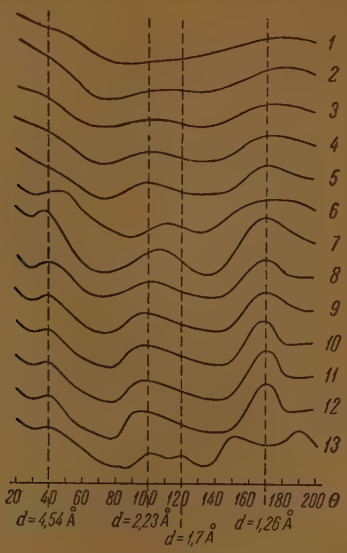


Рис. 3. Теоретические кривые молекулярного рассеяния пленками поливинилового алкоголя для неупорядоченных (*1—5*) и упорядоченных (*6—13*) моделей (ближние максимумы), θ — полная величина угла между начальным и рассеянным пучками. Пунктирными линиями показано положение максимумов рассеяния на электронограммах

Другой причиной слабой интенсивности третьего максимума может быть анизотропия тепловых колебаний цепных молекул в пленках высокополимерных веществ. Тепловые колебания по длине цепи значительно слабее колебаний в поперечных направлениях. Поэтому понятно, что максимум с $d \sim 1{,}7$ Å, отвечающий периодичностям в поперечных к длине цепи направлениях, размывается тепловыми колебаниями сильнее, чем следующий за ним максимум с $d \sim 1{,}26$ Å, отвечающий периодичностям по длине цепи.

На последней кривой четвертый максимум распадается на два вследствие того, что модель упорядоченной области была специально выбрана так, чтобы сильнейшим образом выявить периодичности в направлениях, поперечных к оси молекул. В такой модели число расстояний между соседними углеродными атомами по длине цепи, которые обусловливают появление четвертого максимума, становится сравнительно малым (только два в каждой цепи), и вид кривой изменяется.

В пленке мы имеем, конечно, объемные упорядоченные области с наибольшим размером по длине цепи.

Таким образом, метод расчета молекулярного рассеяния позволяет не только установить существование областей упорядочения, но и определить порядок величины их линейных размеров. В пленках поливинилового алкоголя эта величина сравнительно небольшая: 10—30 Å.

Чрезвычайно важным обстоятельством, позволяющим сделать выводы относительно структуры нерастянутых пленок, является отсутствие на электронограммах диффракционных максимумов при больших углах рассеяния (более 3°) по сравнению с кривыми, вычисленными для различных упорядоченных областей (рис. 4). Как правило, дальние максимумы экспериментально обнаруживаются при рассеянии электронов кристаллами и молекулами в парах. В случае высокополимерных веществ они могут быть получены только после того, как пленки подвергнутся растяжению.

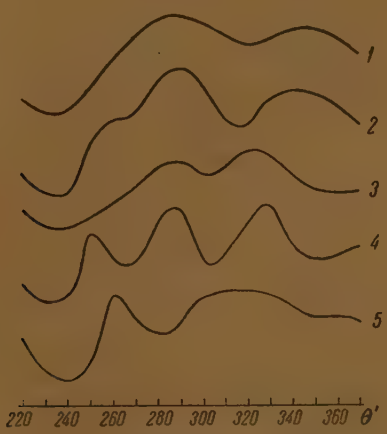


Рис. 4. Теоретические кривые молекулярного рассеяния для упорядоченных моделей (дальние максимумы). Величина интенсивности по ординате дана в более крупном масштабе, чем на рис. 3. θ — полная величина угла между начальным и отклоненным пунктами

Отсутствие дальних максимумов при рассеянии электронов нерастянутыми пленками нельзя объяснить только резким уменьшением интенсивности когерентного рассеяния с увеличением угла рассеяния, ибо дальние диффракционные максимумы имеются при рассеянии электронов молекулами в парах, где концентрация рассеивающего вещества значительно меньше его концентрации в пленках, безразлично аморфных или кристаллических.

Объяснение этому можно найти в различной чувствительности положения дальних и ближних максимумов в зависимости от размеров и формы рассеивающих областей пленки. В то время как более сильные ближние максимумы почти не смещаются в кривых *4—10* (рис. 4), положение более слабых дальних максимумов оказывается гораздо более чувствительным к изменению размеров и формы упорядоченных областей.

Поэтому естественно предположить, что структура нерастянутых пленок поливинилового алкоголя представляет множество упорядоченных областей самой различной формы и размеров.

В отрезках молекул, входящих в эти упорядоченные области, сохраняются в среднем обычные межатомные расстояния и обычные валентные углы. Упорядоченность проявляется в наличии постоянных преимущественных межатомных расстояний (как между атомами одной цепи, так и между атомами различных цепей) в пределах каждой упорядоченной области, которая рассеивает электроны совершенно независимо от других упорядоченных областей. В упорядоченных областях различной формы сами межатомные расстояния не меняются, но меняются в широких пре-

делах статистические веса отдельных преимущественных межатомных расстояний.

Были рассчитаны кривые молекулярного рассеяния для углов θ/2 более 1°50′ для различных моделей упорядоченных областей пленок поливинилового алкоголя, с преимущественной ориентацией как по оси молекулы, так и в направлении, перпендикулярном оси. Из приведенных кривых видно, что, будучи очень слабыми по интенсивности, максимумы рассеяния разбросаны по всему рассчитанному интервалу углов. Рассеивающие области промежуточной формы будут обусловливать диффракционные максимумы, находящиеся где-то между вычисленными значениями. Поэтому дальние диффракционные максимумы размываются и сливаются с фоном вследствие того, что пленка состоит из упорядоченных областей различной формы и размеров.

На основании изложенного становится также понятным, почему при рассеянии электронов газовыми молекулами с определенной структурой на электронограммах имеются дальние максимумы. Все молекулы имеют одинаковую структуру и благодаря этому дальние диффракционные максимумы не размываются, а усиливаются пропорционально концентрации рассеивающих молекул.

В случае высокополимерных веществ дальние диффракционные максимумы обнаруживаются только при растяжении пленки, так как при этом происходит сильное увеличение упорядоченности и дальние диффракционные максимумы разрешаются при определенных углах рассеяния, которые отвечают рассеянию электронов от упорядоченных областей с преимущественной ориентацией по оси растяжения.

В пленке и после растяжения продолжают существовать упорядоченные области различной формы и размеров, но если до растяжения пленки все они были более или менее равновероятны, то после растяжения одна структурная форма будет преобладающей, что и определяет появление дальних максимумов.

Такое строение нерастянутых пленок объясняет не только отсутствие дальних максимумов на электронограммах, но и наблюдаемую диффузность первых максимумов. Применительно к рассеянию электронов нерастянутыми пленками высокополимеров мы полагаем, что использование для вычисления размеров областей упорядочения полуширины линий мало обосновано.

Выводы, сделанные нами из полученного экспериментального материала, можно сопоставить с имеющимися литературными данными по рентгеновскому и электронографическому исследованию пленок высокополимеров.

Обратимся для этого к табл. 2 и 3, в которых сведены пересчитанные

Таблица 2 [7]

Периоды идентичности по электронограммам от газовых молекул углеводородов в Å

Молекула	d_1	d_2	d_3	d_4
Этан . . .		1,06	0,72	0,5
Пропан . .	2,12	1,2	0,7	0,5
Бутан . .	2,1	1,2	0,7	0,5
Пентан . .	2,1	1,2	0,7	0,5
Гексан . .	2,1	1,2	0,7	0,5

* Понятие межплоскостного расстояния для газовых молекул и некоторых аморфных полимеров естественно лишено физического смысла. Экспериментальные данные выражены через межплоскостные расстояния для удобства сравнения.

на межплоскостные расстояния* данные электронографического исследования пленок высокополимеров и молекул углеводородов в парах.

Как видно из приведенных таблиц и из описания снимков, электронограммам от нерастянутых аморфных пленок присущи следующие характерные особенности:

1) наличие небольшого числа диффракционных колец (обычно три, реже — четыре-пять) и отсутствие максимумов при больших углах рассеяния;

2) близость углов рассеяния (а следовательно и величин d) для различных веществ;

3) колебание ширины колец в довольно широких пределах — от весьма узких колец (поливиниловый алкоголь) до ореолов (целлулоид).

Полученные нами результаты позволяют объяснить все перечисленные особенности рассеяния электронов аморфными пленками высокополимерных веществ.

При расчете молекулярного рассеяния электронов тонкими пленками высокополимеров следует иметь в виду, что наличие в пленке большого

Таблица 3 [3, 4, 9, 10]

Периоды идентичности по электронограммам от нерастянутых пленок различных высокополимеров в Å

Полимер	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5
Натуральная целлюлоза		4,5		2,0	1,2
Ацетил-целлюлоза		4,5		2,0	1,2
Бензил-целлюлоза		4,5		2,0	1,2
Метил-целлюлоза		4,5		2,0	1,2
Коллоидин		4,5		2,0	1,2
Агар		4,5		2,0	1,2
Желатина		4,5		2,0	1,2
Денитрованная гидратцеллюлоза		4,7		2,0	1,2
Гидратцеллюлоза, приготовленная денитрацией спиртовым раствором		4,5		1,9	1,1
Гидратцеллюлоза, обработанная водой при 100°		4,7		1,9	1,1
Гидратцеллюлоза, подвергнутая замораживанию при 0°		4,5		1,9	1,1
Коллоксилин		4,6		2,0	1,1
Стеаратцеллюлоза		4,4		2,1	1,3
Метилметакрилат	6,6		2,8	2,2	1,2
Этилметакрилат	7,5	4,6	2,8	2,2	1,2
n-Бутилметакрилат	9,0	4,8	2,8	2,2	1,2
n-Оксиэтилметакрилат	9,5	4,8	2,8	2,2	1,2
Метилакрилат	8,5	4,3		2,2	1,2
Этилакрилат	8,0	4,3		2,2	1,2
Поливинилацетат	7,0	4,0		2,2	1,2

количества повторяющихся межатомных расстояний (главным образом расстояний углерод — углерод в углеродных цепях) при условии небольших линейных размеров рассеивающих областей в основном определяет диффракционную картину.

Если линейные размеры упорядоченных областей аморфной пленки в среднем колеблются в пределах нескольких десятков ангстрем с преимущественной ориентацией по оси молекулы, то, как показал произведенный расчет, диффракционная картина должна состоять только из трех ближних диффракционных максимумов. Наличие большего числа ближних диффракционных максимумов свидетельствует о существовании в пленке более высокой степени упорядоченности, которая, например, в случае пленок найлона приближается к кристаллической.

Для того чтобы различать степени упорядоченности в пленках при диффракционной картине, состоящей из трех максимумов, необходимы добавочные критерии, простейшим из которых может быть определение полуширины линий.

Все сказанное выше относится к аморфным пленкам, образованным из атомов с небольшим порядковым номером. В случае наличия атомов с более высоким порядковым номером появление новых максимумов может быть объяснено более сильной рассеивающей способностью образующих пленку атомов.

На основании изложенного становится совершенно понятным на первый взгляд удивительное совпадение трех ближних диффракционных максимумов для пленок различных веществ. (Небольшое различие угла рассеяния четвертого максимума для линейных полимеров и для целлюлозы и ее производных объясняется некоторыми изменениями преимущественных межатомных расстояний в целлюлозных группах по сравнению с простой плоской углеродной цепью.)

Максимум, отвечающий $d \sim 4{,}5$ Å и обусловленный межмолекулярной интерференцией, отсутствует у молекул углеводородов в парах и имеется на электронограммах от аморфных пленок высокополимеров и на рентгенограммах от жидких углеводородов.

Максимумы, отвечающие $d \sim 2{,}2$ и 1,2 Å, или, соответственно, 2,0 и 1,2 Å, имеются на электронограммах от всех исследованных высокополимерных веществ. Экспериментальные данные Вирля по диффракции электронов молекулами гексана в парах свидетельствуют о том, что уже рассеяние от плоской углеродной цепи обусловливает возникновение этих максимумов.

В линейных высокополимерах эти максимумы слегка сдвинуты в сторону меньших углов за счет усложнения состава молекулы и увеличения линейных размеров рассеивающих областей пленки.

Наличие на электронограммах от метакриловых и акриловых высокополимеров диффракционных максимумов, отвечающих новым межплоскостным расстояниям, говорит о существовании в пленках этих веществ иного вида упорядоченности, чем в пленках поливинилового алкоголя; a priori можно утверждать, что данная упорядоченность обязана существованию более длинных боковых цепей. Этот вопрос требует дальнейшего исследования.

Причина отсутствия диффракционных максимумов при больших углах рассеяния на электронограммах от всех без исключения исследованных пленок высокополимеров была разобрана выше. Следовательно, можно заключить, что аморфные пленки большинства высокополимерных веществ построены из упорядоченных областей различных размеров и различной формы.

Выводы

Методом диффракции быстрых электронов изучены нерастянутые пленки поливинилового алкоголя.

1. Получены электронограммы, содержащие 4 кольца, резкость которых является промежуточной между резкостью, отвечающей аморфному и кристаллическому состоянию. Периоды d, соответствующие этим кольцам, имеют следующие значения: 4,54; 2,23; 1,70 и 1,26 Å.

2. Согласно теории молекулярного рассеяния произведены расчеты интенсивностей.

В основу расчетов положены следующие модели:

а) аморфная структура, представляющая совокупность цепных молекул, не занимающих никаких предпочтительных положений по отношению друг к другу, т. е. исключая межмолекулярную интерференцию;

б) упорядоченная структура с определенной взаимной ориентацией жестких участков соседних цепей.

3. В результате сопоставления теоретических кривых интенсивности рассеяния в функции от угла рассеяния с угловым расположением максимумов на электронограммах интерпретированы четыре диффракционных максимума.

4. Установлено, что исследованные пленки состоят из упорядоченных областей, которые обладают различными размерами и формой.

5. Упорядоченные области являются зародышами еще более упорядоченной структуры, образующейся при растяжении пленки.

6. На основе полученных результатов объяснены характерные особенности рассеяния электронов нерастянутыми пленками различных высокополимеров.

Академия Наук СССР
Институт кристаллографии
Москва

Поступила
4.II.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, В. Л. Карпов, З. Г. Пинскер, Acta Physicochimica URSS, 7, 646, 1937.
2. K. H. Storks, Journ. Am. Chem. Soc., 59, 1751, 1938.
3. В. А. Каргин и Д. И. Лейпунская, Журн. физ. хим., 14, 312, 1940.
4. В. А. Каргин и Д. И. Лейпунская, Журн. физ. хим., 15, 1011, 1941.
5. Б. К. Вайнштейн и З. Г. Пинскер, Журн. физ. хим., 23, 1058, 1949.
6. R. Mooney, Journ. Am. Chem. Soc., 63, 2828, 1941.
7. R. Wirl, Ann. d. Phys., 13, 453, 1932.
8. J. Kakinoki, Proc. Phys.-Math. Soc., Japan, 22, 1010, 1940.
9. G. D. Coumoulos, Proc. Roy. Soc., 182, 166, 1943.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ СЛАБЫХ КИСЛОТ НА РТУТНОМ КАПЕЛЬНОМ КАТОДЕ

И. А. Коршунов, З. Б. Кузнецова и М. К. Щенникова

В большинстве случаев разряд ионов водорода на ртутном капельном катоде из растворов различных кислот сопровождается образованием четких диффузионных волн на кривых сила тока — напряжение.

Диффузионный ток водорода J_d зависит от скорости поступления к электроду ионов водорода и недиссоциированных молекул кислоты, которые, далее, на поверхности катода, распадаются на ионы,

$$J_d = K_{\text{H}}[\text{H}^+] + K_{\text{HA}}[\text{HA}]. \qquad (1)$$

Здесь $[\text{H}^+]$ и $[\text{HA}]$ — концентрация ионов водорода и кислоты в растворе, K_{H} и K_{HA} — константы, зависящие от величины коэффициента диффузии ионов водорода и молекул кислоты.

Если восстановлению подвергаются растворы сильных кислот, практически полностью ионизованных, то слагаемое $K_{\text{HA}}[\text{HA}]$ мало по сравнению с $K_{\text{H}}[\text{H}^+]$ и им можно пренебречь. Тогда диффузионный ток линейно зависит от концентрации ионов водорода в растворе или от концентрации соответствующей кислоты.

Для слабых кислот, диссоциация которых в полярографируемых растворах существенно меньше 100%, второе слагаемое уравнения (1) соизмеримо с первым и, очевидно, не может быть отброшено.

При постановке настоящего исследования нас интересовал вопрос о сохранении линейной зависимости между диффузионным током и общей, аналитической концентрацией кислоты в растворе. Кроме того, было желательно найти зависимость между величиной диффузионного тока той или иной слабой кислоты и значением константы диссоциации последней.

В ряде органических кислот можно видеть наличие таких атомных группировок, которые сами могут восстанавливаться на ртутно-капельном катоде и давать диффузионные токи. Для таких кислот на полярограммах можно ожидать появления двух диффузионных волн, одна из которых соответствует восстановлению водорода, а вторая связана с восстановлением аниона кислоты.

Нами было изучено восстановление сравнительно большого числа слабых кислот с тем, чтобы в сомнительных случаях иметь достаточное количество экспериментальных данных для решения вопроса о том, какая из волн на снятых полярограммах принадлежит восстановлению водорода и аниону кислоты.

Методика работы

Для съемки полярограммы применялся визуальный прибор и гальванометр с чувствительностью к току $0{,}58 \cdot 10^{-9}$ А мм/м. Все измерения производились при температуре $25 \pm 0{,}2°$C.

В качестве анода использовался насыщенный каломельный полуэлемент, потенциал которого был принят за нуль.

В работе употреблялись различные капилляры, однако все измеренные диффузионные токи были пересчитаны для капилляра, характеристика которого была равна 1 $мг^{2/3}$ $сек^{-1/2}$.

При исследовании восстановления кислот, растворяющихся в воде, мы пользовались водными растворами. Для кислот, плохо растворимых в воде, мы приготовляли исходные спиртовые растворы, которые перед полярографированием смешивались в электролизере с раствором индиферентного электролита.

В большинстве случаев не было необходимости в удалении растворенного кислорода, так как волны восстановления водорода из кислот находились в гораздо более отрицательной области потенциалов, чем волны восстановления кислорода.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Восстановление алифатических одноосновных кислот

Мы подвергали полярографированию растворы муравьиной, уксусной, изомасляной, изовалериановой и хлоруксусной кислот в присутствии 0,1 *N* HCl, 0,1 *N* LiCl и Li_2SO_4, 0,1 *N* KOH и 0,05 *N* $(CH_3)_4NJ$. Водородная волна для всех кислот отсутствует в соляной кислоте и растворе гидроокиси калия.

В первом случае, вероятно, водородные волны слабой кислоты сливаются с волной восстановления фона, а во втором концентрация ионов водорода вследствие реакции нейтрализации уменьшается до весьма малой величины.

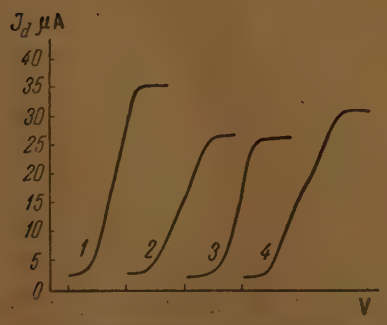


Рис. 1. Полярограммы кислот на фоне 0,05 *N* $(CH_3)_4$ NJ

Кривая *1* — уксусная, конц. 15,6 ммоль/л, начало от —1,4 V; *2* —щавелевая, конц. 4,95 ммоль/л, начало от —1,2 V; *3* — лимонная, конц. 7,55 ммоль/л, начало от —1,2 V; *4* — фталевая, конц. 9,30 ммоль/л, начало от —1,0 V.

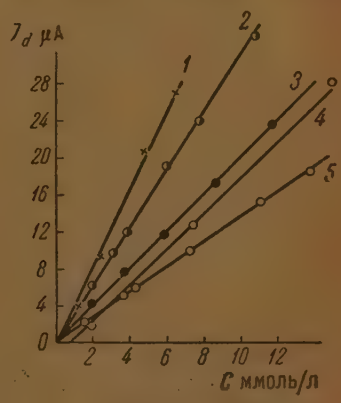


Рис. 2. Градуировочные прямые слабых кислот:

1 — щавелевая, *2* —фталевая, *3*— адипиновая, *4* — уксусная, *5* — антраниловая

На фоне, содержащем хлористый литий, сернокислый литий или иодистый тетраметиламмоний, муравьиная, уксусная, хлоруксусная, изомасляная и изовалериановая кислоты дают хорошо выраженные диффузионные токи, которые пропорциональны содержанию кислоты в растворе при условии, что концентрация кислоты не слишком мала. Численные значения коэффициента пропорциональности между током и концентрацией кислоты приведены в табл. 1. В этой же таблице даны и потенциалы полуволны восстановления водорода из растворов вышеуказанных кислот.

Полуволновый потенциал довольно сильно зависит от концентрации последних, смещаясь примерно на 0,1 V при увеличении концентраций кислоты в 10 раз. Отсутствие диффузионных волн при восстановлении муравьиной, уксусной, изомасляной, изовалериановой и хлоруксусной кислот в щелочных и сильно кислых средах указывает на то, что в нейтраль-

ных растворах диффузионные токи связаны с разрядом ионов водорода. Для трихлоруксусной кислоты можно отметить появление еще одной диффузионной волны при 0,90—0,95 V, по всей вероятности не связанной с восстановлением водорода. Таким образом, анионы жирных кислот не восстанавливаются на ртутном капельном катоде.

Таблица 1

Потенциалы полуволн и величина J_d/C для одноосновных жирных кислот на фоне иодистого тетраметиламмония

№ по пор.	Название кислоты	K диссоциации	Пределы исследованных концентр. в миллимолях на литр	J_d/C, $\mu A \frac{л}{ммоль}$	Пределы изменения $-\pi_{1/2}$ V
1	Муравьиная	$1,77 \cdot 10^{-4}$	1—10	2,42	1,74—1,85
2	Уксусная	$1,75 \cdot 10^{-5}$	2—15	1,95	1,76—1,86
3	Изомасляная	$1,44 \cdot 10^{-5}$	3—25	1,64	1,81—1,87
4	Изовалериановая	$1,7 \cdot 10^{-5}$	4—27	1,35	1,75—1,82
5	Хлоруксусная	$1,4 \cdot 10^{-3}$	1—10	3,14	1,65—1,71
6	Дихлоруксусная	$5,0 \cdot 10^{-2}$	1—5	4,25	1,55—1,64
	Трихлоруксусная	$1,3 \cdot 10^{-1}$	1—8	4,55	1,57—1,68

Восстановление дикарбоновых кислот

Винкель и Проске [1], исследуя восстановление щавелевой кислоты, указали, что, кроме щавелевой кислоты, все дикарбоновые насыщенные кислоты не восстанавливаются на ртутном капельном катоде. Указанные авторы нашли, что щавелевая кислота, нейтрализованная гидроокисью лития, не восстанавливается и не дает возможности получить диффузионные волны. В 0,1 N растворе соляной кислоты восстановление имеет место, но оно прекращается, если взять 0,01 N раствор. Мы тщательно исследовали поведение щавелевой кислоты в растворах соляной кислоты, концентрация которой изменялась от 0,01 до 0,1 N, и не получили диффузионных токов водорода щавелевой кислоты.

Отсутствие диффузионных волн в этих условиях вполне естественно. Ионы водорода из соляной кислоты, присутствующие в значительном избытке, подавляют диссоциацию более слабой щавелевой кислотой и, восстанавливаясь на ртутном капельном катоде, дают на полярограммах только ток фона.

Четкие диффузионные волны были получены нами на фоне растворов хлористого и сернокислого лития, а также иодистого тетраметиламмония. Подобные же волны восстановления ионов водорода, возникших в результате диссоциации молекул кислот, были получены нами для растворов малоновой, янтарной, адипиновой, винной, пировинной, яблочной и лимонной кислот.

Для всех этих кислот диффузионный ток водорода прямо пропорционален концентрации молекул кислоты в растворе.

Для щавелевой, малоновой, винной, яблочной и лимонной кислот потенциалы восстановления почти равны между собой и зависят от концентрации кислоты. Интересно отметить, что полуволновый потенциал янтарной кислоты не зависит от ее концентрации и составляет —1,8 V.

Наши опыты по восстановлению ряда дикарбоновых кислот позволяют заключить, что диффузионные токи последних связаны с разрядом ионов водорода, присутствующих в растворе, благодаря электролитической диссоциации молекул указанных кислот.

Таблица 2

Потенциалы полуволн и величина J_d/C для дикарбоновых кислот на фоне иодистого тетраметиламмония

№ по пор.	Название кислоты	K диссоциации (первая)	Пределы исследованных концентр. в миллимолях на литр	J_d/C $\mu A \frac{л}{ммоль}$	Пределы изменения $-\pi_{1/2}$ V
1	Щавелевая	$5{,}90 \cdot 10^{-2}$	1—8	4,45	1,66—1,80
2	Малоновая	$1{,}49 \cdot 10^{-3}$	2—13	2,70	1,69—1,74
3	Винная	$1{,}04 \cdot 10^{-3}$	1—8	3,12	1,64—1,77
4	Лимонная	$8{,}40 \cdot 10^{-4}$	1—6	3,30	1,64—1,77
5	Яблочная	$3{,}88 \cdot 10^{-4}$	1,5—10	2,85	1,66—1,74
6	Пировинная	$8{,}7 \cdot 10^{-5}$	1—10	2,44	1,80—1,86
7	Янтарная	$6{,}89 \cdot 10^{-5}$	1—9	2,63	1,80
8	Адипиновая	$3{,}7 \cdot 10^{-5}$	2—11	2,07	1,76—1,80

Восстановление ароматических кислот

Бензойная, миндальная, галловая, салициловая и ацетилсалициловая кислоты дают хорошо выраженные диффузионные волны из нейтральных растворов хлорида и сульфата лития и иодистого тетраметиламмония. Фталевая кислота дает на полярограммах двухступенчатую волну. С увеличением концентрации кислоты в растворе в 10 раз полуволновый потенциал первой ступени смещается на 0,1 V, а второй на 0,15 V в сторону более отрицательных значений.

В сильных кислотах и щелочных средах все эти кислоты не дают диффузионных токов.

В табл. 3 приведены численные значения потенциалов указанных выше кислот и констант диффузионных токов $K_d = \frac{J_d}{C}$.

Кислоты антраниловая ($C_6H_4NH_2COOH$), нафтионовая ($C_{10}H_6NH_2SO_3H$) и сульфаниловая ($C_6H_4NH_2SO_3H$) довольно плохо растворимы в воде, поэтому нами применялись их спиртовые растворы. В присутствии иодистого тетраметиламмония все эти кислоты дают диффузионные токи, пропорциональные концентрации растворенной кислоты. Следует отметить, что при концентрации около 8—10 ммоль/л на кривых сила тока —

Таблица 3

Потенциалы полуволн и величина J_d/C для ароматических кислот на фоне иодистого тетраметиламмония

№ по пор.	Название кислоты	K диссоциации (первая)	Пределы исследованных концентр. в миллимолях на литр	J_d $\mu A \cdot \frac{л}{ммоль}$	Пределы изменения $-\pi_{1/2}$ V
1	Бензойная	$6{,}3 \cdot 10^{-5}$	0,9—6	1,90	1,56—1,72
2	Миндальная	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	2—13	2,20	1,70—1,78
3	Галловая	$3{,}8 \cdot 10^{-5}$	2—6	2,33	1,71—1,73
4	Фталевая	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	1—11	3,22	1,60—1,85
5	Салициловая	$1{,}01 \cdot 10^{-3}$	1—9	2,80	1,66—1,83
6	Ацетилсалициловая	—	1—7	2,00	1,52—1,65
7	Антраниловая	$1{,}07 \cdot 10^{-5}$	3—20	1,40	1,60—1,52
8	Сульфаниловая	$6{,}02 \cdot 10^{-4}$	2	—	1,54
9	Нафтионовая	$2 \cdot 10^{-3}$	2—10	—	1,42—1,52

напряжение возникают большие максимумы, не подавляющиеся желатиной и затрудняющие надежное измерение потенциала полуволны.

Из табл. 1, 2 и 3 видно, что численные значения констант диффузионного тока $K_d = \frac{J_d}{C}$ для кислот различны. Это различие не связано с изменением коэффициента диффузии, так как они различаются весьма незначительно.

На величину константы диффузионного тока кислоты влияет константа диссоциации кислоты: чем больше величина последней, тем больше и K_d.

Для исследованных кислот нам удалось найти простую зависимость между этими двумя величинами, выражаемую уравнением

$$\frac{J_d}{C} = a - b\,pK,$$

где pK — десятичный логарифм первой константы диссоциации кислоты, взятый с обратным знаком (для многоосновных кислот последующие константы диссоциации нами не принимались во внимание, так как они значительно меньше первой); a и b — постоянные, зависящие от состава индиферентного электролита.

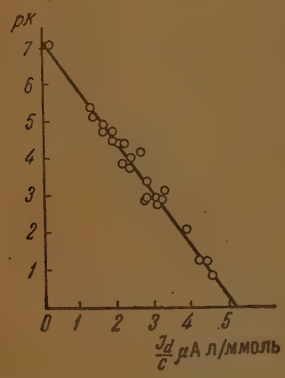


Рис. 3. Зависимость $-\lg K$ от J_d/C μA $\frac{л}{м\,моль}$

○ — экспериментальные значения для исследованных кислот

Для растворов 0,05 N иодистого тетраметиламмония уравнение имеет вид:

$$\frac{J_d}{C} = 5{,}25 - 0{,}725\,pK, \qquad (2)$$

для раствора 0,1 N Li_2SO_4

$$\frac{J_d}{C} = 4{,}65 - 0{,}642\,pK. \qquad (3)$$

На рис. 3 экспериментальные данные представлены графически в координатах $\frac{J_d}{C} - pK$.

Из графика можно видеть, что кислоты, первая константа диссоциации которых меньше $5 \cdot 10^{-8}$, не должны давать диффузионных токов восстановления водорода.

Таблица 4

Потенциалы полуволн и величины J_d/C для сульфамидных соединений на фоне иодистого тетраметиламмония

№ по пор.	Название вещества	K диссоциации	J_d/C μA $\frac{л}{м\,моль}$	Потенциал $-\pi_{1/2}$ V
1	*n*-Ацетилсульфаниламид	$4{,}2 \cdot 10^{-6}$	2,3—13,4	2,16—2,20
2	Сульфатиазол	$7{,}6 \cdot 10^{-8}$	2,0—10,4	1,66—1,74
3	*n*-Сульфанилилсульфаниламид	$1{,}4 \cdot 10^{-8}$	2,0—7,9	1,70—1,86
4	Сульфидин	$3{,}7 \cdot 10^{-9}$	не восстанавливается	
5	Сульфаниламид	$3{,}7 \cdot 10^{-10}$	»	»

В табл. 4 приведены экспериментальные данные для ряда сульфамидных соединений, характеризуемых низкими константами диссоциации, полученные нами при полярографическом исследовании *n*-ацетилсульфаниламида ($NH_2C_6H_4SO_2NHCOCH_3$), сульфатиазола ($NH_2C_6H_4SO_2NH \cdot C_3H_4SN$), *n*-сульфанилилсульфаниламида ($NH_2 \cdot C_6H_4SO_2NHC_6H_4SO_2NH_2$), сульфидина ($NH_2C_6H_4SO_2 \cdot NHC_5H_4N$) и сульфаниламида ($NH_2C_2H_4SO_2NH_2$). Только при первых соединения способны давать диффузионные токи водорода.

Молекулы остальных сульфамидных соединений, а также борная кислота, первая константа диссоциации которой равна $5{,}7 \cdot 10^{-10}$, не дают диффузионных волн водорода.

Полученная эмпирическая зависимость позволяет решить вопрос о механизме восстановления ряда молекул, обладающих кислотным характером и имеющих, кроме того, восстанавливающиеся атомные группировки.

Константа диффузионного тока, возникающего при потенциале —1,6—1,8V и отсутствующего в растворах сильных кислот и щелочей, при разряде ионов водорода должна согласоваться с уравнением (2) или (3). Очевидно, что при восстановлении аниона диффузионная волна может быть наблюдена в кислых и щелочных растворах. Кроме того, J_d/C, определяемое коэффициентом диффузии аниона и числом электронов, участвующих в процессе, не должно зависеть от константы диссоциации кислоты.

Уравнения (2) или (3) могут быть использованы для определения неизвестной константы диссоциации той или иной кислоты.

Для величины константы диффузионного тока можно написать уравнение:

$$\frac{J_d}{C} = 605 \cdot nD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \qquad (4)$$

при условии, что диффузионный ток измерен в μA, а концентрация в ммоль/л.

Для процесса разряда ионов водорода $n = 1$ и для нашего капилляра $m^{2/3} t^{1/6} = 1$, тогда

$$\frac{J_d}{C} = 605 \cdot D^{1/2} \mu A \cdot \frac{л}{ммоль}. \qquad (5)$$

Коэффициент диффузии ионов водорода в водном растворе, вычисленный из эквивалентной электропроводности, равен $9{,}34 \cdot 10^{-5} см^2\ сек^{-1}$.

Следовательно, константа диффузионного тока для ионов водорода равна $5{,}85\ \mu A \frac{л}{ммоль}$.

Сопоставление этой величины с экспериментально найденными значениями J_d/C для исследованных кислот позволяет оценить примерное значение отдельных слагаемых уравнения (1). Так, в уксусной кислоте почти весь ток водорода связан с транспортом недиссоциированных молекул к поверхности ртутного катода, в хлоруксусной кислоте примерно 0,3 тока переносится ионами водорода, а 0,7 недиссоциированными молекулами, для дихлоруксусной кислоты соответственно 0,6 и 0,4 и т. д.

Однако изменение численных значений отдельных слагаемых этого уравнения не нарушает линейной зависимости между диффузионным током и аналитической концентрацией кислоты.

Выводы

1. Исследовано восстановление ряда слабых кислот на ртутном капельном катоде.

2. Установлено, что восстановление водорода из растворов слабых кислот на нейтральном фоне индиферентного электролита происходит при потенциале полуволны, изменяющемся от — 1,6 до 1,8 V.

3. Найдена эмпирическая зависимость между диффузионным током водорода и константой диссоциации кислоты.

4. Между диффузионным током водорода и концентрацией слабой кислоты сохраняется линейная зависимость.

Горьковский государственный
университет
Кафедра неорганической химии
Горький

Поступила
11.II.1939

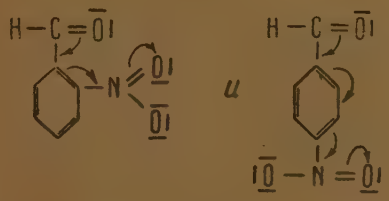
ЛИТЕРАТУРА

1. A. Winkel и G. Proske, Ber., 69, 693, 1917, 1936.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ *o*-, *m*- и *p*-НИТРОБЕНЗАЛЬДЕГИДОВ НА РТУТНОМ КАПЕЛЬНОМ КАТОДЕ

И. А. Коршунов* и *Л. Н. Сазанова

В молекулах *o*,-*m*- и *p*-нитробензальдегидов имеется две группировки атомов, каждая из которых может восстанавливаться на ртутном капельном катоде при определенных потенциалах последнего и вызывать появление диффузионных токов. Эти группировки не независимы друг от друга. Так, в *o*- и *p*-нитробензальдегидах имеются резонансные структуры:



снижающие плотность электронного облака у атома кислорода в альдегидной группировке.

В настоящей работе мы попытались установить факт влияния наличия этих резонансных структур на полуволновые потенциалы нитро- и альдегидной групп нитробензальдегидов при их восстановлении на ртутном капельном катоде.

Восстановление нитробензола было исследовано одним из нас совместно с А. Кирилловой [1], а бензальдегида авторами настоящей работы [2].

При восстановлении органических молекул на ртутном капельном катоде существенное значение имеет состав индиферентного электролита или фона и особенно концентрация ионов водорода в растворе.

Форма диффузионных волн и полуволновые потенциалы восстановления часто определяются величиной pH среды, взятой в качестве растворителя. В силу этого обстоятельства исследование восстановления нитробензальдегидов было произведено в широком диапазоне концентраций ионов водорода фона.

Аппаратура и методика работы

Для съемки кривых сила тока — напряжение применялся визуальный прибор, снабженный гальванометром с чувствительностью к току $0{,}94 \cdot 10^{-9}$ А на 1 мм отсчетной шкалы.

В качестве электролизера использовался небольшой стаканчик, в который был опущен капилляр ртутного капельного электрода. Для капилляра, применявшегося нами в настоящем исследовании, скорость вытекания ртути составляла 0,94 мг в сек., а время образования одной капли было равно 3,8 сек. при 0 вольт.

В качестве постоянного, неполяризуемого электрода использовался каломельный полуэлемент с насыщенным раствором хлористого калия. Электролизер и каломельный полуэлемент были соединены между собой сифонами и промежуточным стаканчиком с раствором фона. Измерения производились в термостате при температуре 25±0,3°С.

Применялись спиртовые растворы нитробензальдегидов, которые вводились в электролизер, предварительно наполненный фоном надлежащего состава.

Мы пользовались сравнительно концентрированными растворами нитробензальдегидов в спирте, чтобы по возможности уменьшить содержание последнего в полярографируемом растворе. Большие количества спирта, как это было подмечено нами, несколько смещают потенциалы восстановления молекул нитробензальдегидов.

При восстановлении органических молекул на ртутном капельном катоде существенное значение имеет концентрация ионов водорода в растворе. Мы пользовались буферными растворами, в которых концентрация ионов водорода изменялась примерно от 10^{-2} до 10^{-12} N. Для этого были использованы буферные растворы двух составов: уксуснокислые буферные смеси и смеси, составленные из борной и фосфорной кислой и натровой щелочи.

Предварительно было установлено, что состав буферной смеси не оказывает заметного влияния на диффузионные токи и полуволновые потенциалы восстановления.

Следует отметить, что концентрация водородных ионов в растворах фонов измерялась хингидронным или водородным электродами.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Восстановление *о*-нитробензальдегида на ртутном капельном катоде во всем исследованном интервале значений pH фонов сопровождается образованием двух диффузионных волн с различными полуволновыми потенциалами. Численные значения диффузионных токов *о*-нитробензальдегида и его потенциалы приведены в табл. 1.

Таблица 1

Диффузионные токи и потенциалы *о*-нитробензальдегида

Концентрация $1{,}45 \cdot 10^{-3}$ моль/л

pH фона	Первая волна		Вторая волна	
	$\pi_{1/2}$ V	J_d, μA	$\pi_{1/2}$ V	J_d, μA
1,31	0,14	12,2	0,90	11,2
2,00	0,15	12,7	0,95	12,2
2,39	0,17	10,2	1,00	10,2
2,75	0,24	12,7	1,10	12,0
3,64	0,31	10,2	1,24	10,3
4,01	0,34	11,6	1,26	10,3
4,57	0,39	10,7	1,32	7,8
5,45	0,40	11,1	1,36	7,8
7,52	0,41	11,1	1,40	8,8
8,26	0,42	10,1	1,40	8,5
8,98	0,44	11,1	1,41	9,1
9,79	0,54	10,6	1,56	9,1
11,95	0,49	10,1	1,61	8,8
12,00	0,49	10,1	1,43	8,8

Из табл. 1 видно, что диффузионные токи первой и второй волн несколько уменьшаются при возрастании pH фона до 5,0 и остаются далее неизменными в пределах значений pH фона от 5,0 до 12,0.

Потенциал первой волны, соответствующей восстановлению нитрогруппы, а также второй волны с уменьшением концентрации ионов водорода в растворе сначала смещается в сторону более отрицательных значений, а затем остается почти неизменным. Восстановление *m*-нитробензальдегида в том же интервале значений pH фона сопровождается образованием двух диффузионных волн. Ток первой волны не зависит от концентрации ионов водорода в растворе; что касается диффузионного тока второй волны, то он уменьшается при возрастании pH фона примерно до 7,0 и далее составляет около $^1/_2$ первоначальной величины и диффузионного тока первой волны.

Так же как и в случае *о*-производного, полуволновые потенциалы *m*-нитробензальдегида сначала смещаются в сторону более отрицательных значений и далее остаются неизменными.

Однако восстановление *m*-нитробензальдегида происходит при более отрицательных потенциалах ртутного капельного электрода, чем *о*-нитробензальдегида и практически совпадают с полуволновыми потенциалами восстановления нитробензола и бензойного альдегида.

Численные значения токов и потенциалов *m*-нитробензальдегида приведены в табл. 2.

Таблица 2

Диффузионные токи и потенциалы *m*-нитробензальдегида
Концентрация $1{,}47 \cdot 10^{-3}$ моль/л

pH фона	Первая волна		Вторая волна	
	$\pi_{1/2}$ V	J_d μA	$\pi_{1/2}$ V	J_d μA
1,31	0,21	13,2	1,01	13,2
2,00	0,28	11,6	1,20	10,0
2,39	0,42	11,3	1,30	10,9
3,52	0,34	11,6	1,24	10,9
4,01	0,50	11,6	1,41	10,2
5,25	0,56	9,9	1,48	5,64
6,37	0,60	11,6	1,30	6,4
7,52	0,66	12,0	1,45	6,0
8,26	0,74	12,3	1,53	5,64
8,98	0,68	12,3	1,54	5,64
9,79	0,77	12,8	1,58	6,00
11,95	0,78	13,2	1,56	5,64

При восстановлении на ртутном капельном катоде *p*-нитробензальдегида на фоне буферных смесей, pH которых изменяется в пределах от 1,6 до 6,5, на полярограммах можно наблюдать две диффузионные волны.

Если значение pH фона больше 6,5, то поляризационная кривая имеет три волны, характеризуемые тремя различными полуволновыми потенциалами. Из снятых полярограмм видно, что диффузионный ток первой волны сохраняется почти неизменным во всем диапазоне изменения pH фона. Ток второй волны уменьшается до половины первоначальной величины, как только значение pH фона возрастает до 6,0—6,5.

Сумма диффузионного тока второй и третьей волн, появляющихся при значении pH фона свыше 6,3, почти равна диффузионному току первой волны в кислых средах.

Численные значения потенциалов и диффузионных токов для *p*-нитробензальдегида приведены в табл. 3. Данные табл. 1, 2 и 3 представлены графически на рис. 1 и 2.

В нашей работе по изучению восстановления нитробензола на ртутном капельном катоде было отмечено, что на полярограммах нитробензола наблюдается две диффузионные волны. Первая волна соответствует присоединению четырех электронов и четырех ионов водорода, а вторая— присоединению двух электронов и двух ионов водорода.

При просмотре полярограмм нитробензальдегидов можно видеть две диффузионные волны почти равной высоты для *о*- и *p*-нитробензальдегидов. Некоторое уменьшение величины второй диффузионной волны связано с изменением произведения $m^{2/3}t^{1/6}$ с увеличением отрицательного потенциала ртутного капельного электрода.

Только для *p*-нитробензальдегида при значении pH фона, большем 6,3, вторая волна делится пополам.

Сравнивая полуволновые потенциалы первой диффузионной волны орто,-мета-и пара-производных с полуволновым потенциалом нитробен-

Таблица 3

Диффузионные токи и потенциалы *p*-нитробензальдегида

Концентрация $1{,}44 \cdot 10^{-3}$ моль/л

pH фона	Первая волна		Вторая волна		Третья волна	
	$\pi_{1/2}$, V	J_d, μA	$\pi_{1/2}$, V	J_d, μA	$\pi_{1/2}$, V	J_d, μA
1,62	0,19	10,9	1,06	11,3	—	—
2,08	0,24	11,3	1,09	13,2	—	—
3,61	0,26	11,7	1,15	12,0	—	—
4,68	0,44	12,4	1,35	10,5	—	—
6,53	0,46	11,7	1,29	5,3	1,62	4,0
7,36	0,46	11,3	1,29	4,9	1,66	4,5
8,67	0,47	11,3	1,29	5,3	1,63	4,9
8,98	0,48	11,3	1,30	5,0	1,66	4,0
9,79	0,52	10,9	1,34	4,5	1,68	3,9
10,60	0,60	10,9	1,33	4,3	1,68	4,71
11,74	0,56	10,5	1,37	4,9	1,68	4,1
11,95	0,53	10,9	1,40	4,9	1,69	4,1

зола, можно сделать заключение о том, что первая диффузионная волна соответствует восстановлению нитрогруппы нитробензальдегидов.

Лучшее совпадение численных значений полуволновых потенциалов у первой волны нитробензальдегидов и нитробензола, как уже выше было отмечено, имеет место для мета-производного.

В орто- и пара-производных восстановление нитрогруппы происходит при потенциалах, несколько отличных от таковых у нитробензола.

На рис. 3 даны градуировочные прямые для нитробензола, орто,-мета- и пара-производных нитробензальдегидов и бензальдегидов. Как видно из рис. 3, наклон прямых для первой диффузионной волны нитробензальдегидов совпадает с наклоном градуировочной прямой для нитробензола.

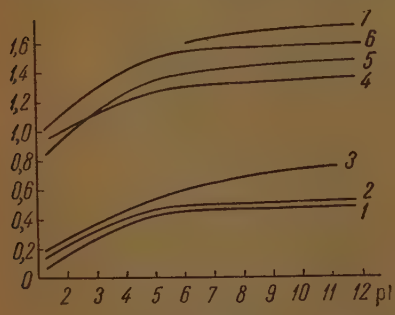


Рис. 1. Полуволновые потенциалы *o*-, *m*- и *p*-нитробензальдегида. Концентрация $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Первая волна: кривая *1* — орто, *2* — пара, *3* — мета. Вторая волна: кривая *4* — пара, *5* — орто, *6* — мета; *7* — третья волна *p*-нитробензальдегида

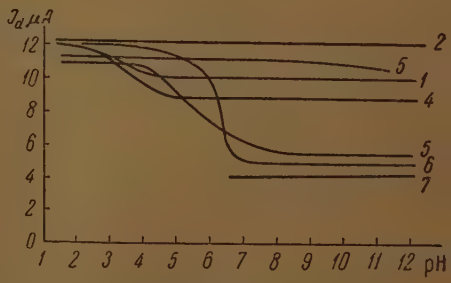


Рис. 2. Диффузионные токи *o*-, *m*- и *p*-нитробензальдегидов. Первая волна: кривая *1* — орто, *2* — мета, *3* — пара. Вторая волна: кривая *4* — орто, *5* — мета, *6* — пара; *7* — третья волна *p*-нитробензальдегида

Таким образом, нитрогруппа нитробензальдегидов вначале восстанавливается с присоединением четырех электронов и четырех ионов водорода из раствора. К этому же выводу можно прийти, если воспользоваться уравнением для диффузионного тока:

$$J_d = 605\, n \cdot D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C,$$

приняв D — коэффициент диффузии молекул нитробензальдегида равным коэффициенту диффузии аниона бензойной кислоты.

Градуировочная прямая для бензойного альдегида имеет наклон в два раза меньший, чем градуировочная прямая для первой волны нитробензола, орто-, мета- и парапроизводных нитробензальдегидов, а также второй волны последних.

Следовательно, вторая волна нитробензальдегидов включает в себя диффузионный ток второй волны нитрогруппы и диффузионный ток альдегидной группы.

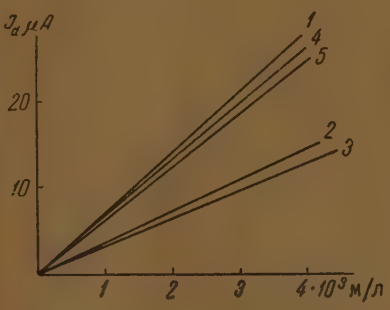


Рис. 3. Градуировочные прямые для нитробензола, бензойного альдегида и нитробензальдегидов. Прямая *1* — первая диффузионная волна нитробензола; *о*-, *m*- и *p*-нитробензальдегида (pH = 2,0); *2* — вторая волна нитробензола (pH = 2,0); *3* — бензальдегида (pH = 6,36); *4* — вторая и третья волны *p*-нитробензальдегида и *5* — вторая волна *о*-нитробензальдегида

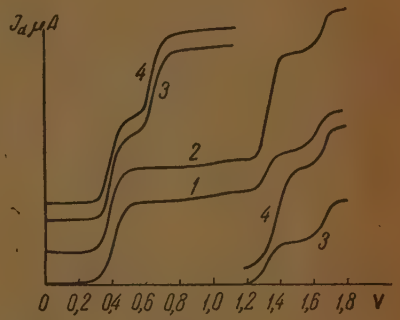


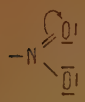
Рис. 4. Диффузионные волны *p*-нитробензальдегида. Кривая *1* — *p*-нитробензальдегид, $0{,}7\cdot10^{-3}$ моль/л; *2* — то же с добавкой бензальдегида, $1{,}38\cdot10^{-3}$ моль/л; *3* — *p*-нитробензальдегид с добавкой нитробензола, $0{,}7\cdot10^{-3}$ моль/л; *4* — то же, с добавкой бензальдегида, $1{,}34\cdot10^{-3}$ моль/л

Можно отметить, что в орто-производном альдегидная группа восстанавливается при несколько меньшем потенциале, чем в мета-производном.

В пара-производном, в нейтральных и щелочных средах диффузионные токи второй волны нитрогруппы и альдегидной группы разделяются. Однако не представляется возможным однозначно решить, какая из этих волн соответствует восстановлению группы $>CO$.

Здесь можно отметить, что вторая диффузионная волна нитрогруппы нитробензола может быть наблюдаема только в сравнительно кислых средах. В растворах со щелочной реакцией эта волна смещается в область более отрицательных значений потенциала ртутного капельного электрода и сливается с волной фона. В случае *о*- и *p*-нитробензальдегидов это не имеет места, и вторая диффузионная волна нитробензола остается на полярограммах и в щелочных растворах. На полярограммах метапроизводного эта диффузионная волна в щелочных средах отсутствует. На рис. 4 приведены диффузионные токи раствора *p*-нитробензальдегида, к которому последовательно был добавлен нитробензол и бензальдегид в отдельности и оба вместе. На рисунке ясно видно несовпадение потенциалов восстановления $—NO_2$ из нитробензола и нитробензальдегида и $—COH$ из бензойного альдегида и нитробензальдегида. Причину некоторого различия потенциалов восстановления нитро- и альдегидных групп от потенциалов восстановления нитробензола и бензальдегида следует видеть в изменении плотности электронного облака у кислорода карбонильной группы и кислорода нитрогруппы.

В *о*- и *p*-нитробензальдегидах переход электронов в направлении стрел-

ки  уменьшает возможность перехода и, таким образом, снижает плотность электронного облака у атома кислорода.

В молекуле *m*-нитробензальдегида подобного рода резонансные структуры отсутствуют, поэтому —NO_2- и COH-группы *m*-нитробензельдегида при восстановлении на ртутном капельном катоде ведут себя примерно так же, как и NO_2 и —COH в нитробензоле и бензальдегиде.

В молекуле *o*-нитробензальдегида, кроме того, возможно клешнеобразное замыкание кольца и образование внутримолекулярной водородной связи. Таким образом, группы —NO_2 и —COH в *o*- и *p*-нитробензальдегидах несколько неравноценны. Возможно, что это обстоятельство и приводит к некоторому различию в полуволновых потенциалах орто- и пара-производных. Например, при значении pH фона, равном 9,0 $\pi_{1/2}$, для диффузионных волн восстановления —NO_2 орто-, мета- и пара-производных соответственно равны: —0,41, —0,68 и —0,52, а для нитробензола —0,60, для —COH- группы нитробензальдегидов —1,40—1,46 и —1,30, а бензальдегида —1,45.

Интересно отметить, что в случае орто- и пара-производных если потенциал полуволны $\pi_{1/2}$—NO_2- группы более положителен, то $\pi_{1/2}$—COH-группы более отрицателен, и наоборот.

Выводы

1. Найдено, что восстановление *o*, *m*- и *p*-нитробензальдегидов на ртутном капельном катоде сопровождается возникновением диффузионных токов. Полуволновые потенциалы восстановления нитро- и альдегидной групп в орто-, мета- и пара-производных различны.

2. Высказано предположение, что заметное несовпадение полуволновых потенциалов нитро- и альдегидной групп в *o*-и *p*-нитробензальдегиде с полуволновыми потенциалами восстановления нитробензола и бензойного альдегида связано с наличием резонансных структур с иным распределением электронов.

Горьковский
государственный университет
Кафедра неорганической химии
и Институт химии
Горький

Поступила
11.II.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Коршунов и А. С. Кириллова, Журн. общ. хим., **18**, 785, 1948.
2. И. А. Коршунов и Л. Н. Сазанова, Журн. физ. хим., **23**, 202, 1949.

МЕХАНИЗМ ГОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

А. Л. Вейс и А. И. Розловский

Как известно, способность железа гореть в кислороде используется в технике для его кислородной резки. Для этой цели служат кислородные резаки, представляющие комбинацию газокислородной горелки для предварительного разогрева поверхности разрезаемого предмета с соплом, через которое подается струя режущего кислорода под давлением в несколько атмосфер. Разогретое железо горит в струе кислорода, причем образование сравнительно легкоплавких и подвижных окислов, удаляемых с поверхности горения той же кислородной струей, обеспечивает стационарность процесса и большую скорость резки. Из рассмотрения теплового баланса горения железа следует, что реакция развивает высокую температуру, и подогревательное пламя принципиально необходимо только в начальной стадии процесса. Побочные факторы делают обязательным постоянное участие подогревания в обычной резке, хотя его доля в суммарном тепловом балансе невелика. Известны виды резки, например резка «копьем» [1], при которых на определенной стадии процесса вообще отпадает необходимость в подогревательном пламени.

Известно, что при резке скорость горения вдоль кислородной струи падает по мере удаления от сопла резака. Оно приводит к отставанию нижних участков фронта реакции при движении резака и, будучи серьезной помехой в техническом процессе, представляет особый интерес (рис. 1).

Несмотря на широкое применение кислородной резки в технике, физико-химическая природа горения железа до настоящего времени остается не выясненной. Рассмотрение резки как стационарного горения железа, происходящего с определенной линейной скоростью, соответствующей данным условиям опыта, во многом способствует выяснению механизма процесса.

Следует учесть, что одинаковой кислородной струей можно резать железо с разными скоростями за счет изменения отставания и ширины щели. Поэтому скорость горения следует относить к определенной, заданной для данной толщины бруска величине отставания.

Обязательное условие стационарного горения железа заключается в непрерывном отводе окислов, образующихся при горении. Опыт показывает, что реакция между кислородом и расплавленным железом, защищенным достаточно толстой пленкой окислов, практически прекращается. Однако полное освобождение поверхности горения от окисной пленки маловероятно. Приблизительные подсчеты без учета теплопотерь показывают, что температура горения железа имеет порядок 3000° К; трудно представить реакцию, не протекающую практически мгновенно при такой температуре. С другой стороны, если бы химическая реакция была определяющей стадией процесса, скорость его не должна была бы зависеть от характеристики кислородной струи. Условия оттока окислов с поверхности горения также требуют конечной толщины пленки, так как по мере ее уменьшения дальнейший отток все более затрудняется в силу увеличения градиента скорости в текущем слое.

Изложенное позволяет предположить, что поверхность горящего железа покрыта сплошной окисной пленкой, кислород может транспортироваться

к поверхности горения только путем диффузии через слой окислов, ок зывающих определенное сопротивление его переносу. Диффузия кисл рода должна быть наиболее медленной стадией процесса, определяющ его скорость в целом. Реакция протекает в диффузионной области [а потому скорость реакции определяется толщиной пленки; последня в свою очередь, зависит от гидродинамических условий оттока окисло

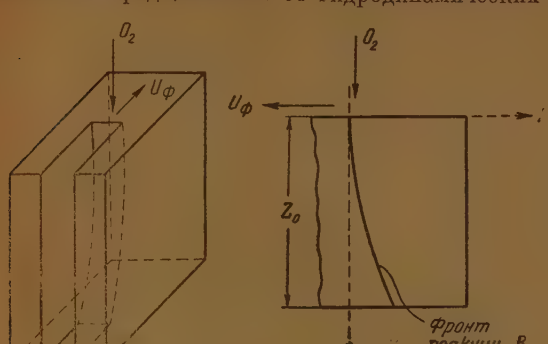


Рис. 1. *А* — схема кисл родной резки желе *В* — профиль фронта реа ции. $U_ф$ — скорость пер мещения фронта реакци

т. е. от величины касательного напряжения на границе кислородной стр с окислами.

При определенной толщине пленки скорость истечения окислов д лается равной скорости их образования за счет реакции. Создается усто чивое стационарное состояние, так как всякое случайное изменение то щины окисной пленки производит такое изменение скорости горения в да ной точке, при котором стационарное состояние восстанавливается. Пр изменении касательного напряжения толщина окисной пленки меняет так, что снова осуществляется равенство скоростей образования и отто окислов.

Присутствие в кислороде инертных примесей сильно снижает скорос горения, при содержании кислорода в струе менее 75—78% горение вов прекращается [3]. По данным Римарского и Штреба [4] увеличение с держания примесей в кислороде от 0,5 до 6,4% снижает скорость рез в 2,5 раза; аналогичные данные приводит Смирнов [5]. Эти явления м гут быть объяснены увеличением диффузионного сопротивления в резул тате образования перед окисной пленкой слоя инертного газа, в диффуз онном отношении подобного окисному. Аналогично может быть объясне наблюдавшееся Сеферианом [6] сильное уменьшение скорости горен при увеличении содержания углерода в железе. Очевидно, что образу щаяся при горении CO_2 создает тем большее дополнительное диффузио ное сопротивление, чем больше содержание углерода; так, чугун вовсе может стационарно гореть. Интересно, что добавками чистого желе можно создать условия, при которых кислородная резка чугуна стан вится возможной [7], хотя механизм действия этих добавок еще не во вс ясен.

Скорость кислородной струи, а с ней и величина касательного напр жения на границе окислов с кислородом падает вдоль щели за счет изра ходования части кислорода при реакции. С другой стороны, диффузионн сопротивление возрастает в связи с увеличением концентрации прим сей, так как некоторое количество воздуха и продуктов горения подогр вательного пламени засасывается в струю. В результате нормальн скорость горения U уменьшается вдоль струи и фронт реакции в нижн слоях бруска будет отставать от верхних, при этом тем больше, чем толщ брусок. Однако из условия стационарности следует, что все точки фрон реакции перемещаются в направлении резки с равными скоростями. Пр

отставании резки и искривлении фронта движение любого наклонного его участка в направлении движения резака ускоряется. По аналогии с известным объяснением В. А. Михельсона [8], движения наклонного участка фронта по газовой смеси, нетрудно заключить, что скорость движения $U_ф$ участка фронта, образующего с кислородной струей угол α, остается постоянной за счет увеличения наклона:

$$U_ф = \frac{U}{\cos\alpha} = \text{const}^*. \qquad (1)$$

Высокая температура поверхности горения заставляет предположить, что железо расплавляется до вступления в реакцию. К такому же выводу приводит известная аналогия, которую можно провести между горением железа и взрывчатых веществ. Как известно из работ А. Ф. Беляева [9], горение взрывчатых веществ происходит в газовой фазе после их испарения. Главной причиной этого является тот факт, что испарение молекулы взрывчатого вещества требует меньше энергии, чем ее активация, необходимая для разложения; поэтому тепло, подводящееся к поверхности, будет расходоваться на испарение. В соответствии с этим плавление металла должно происходить легче его окисления, а, значит, поверхность твердого железа должна покрывать горящая пленка расплавленного железа. Двойная жидкостная пленка, покрывающая сплошным слоем твердый металл, представляет характерную особенность горения железа**.

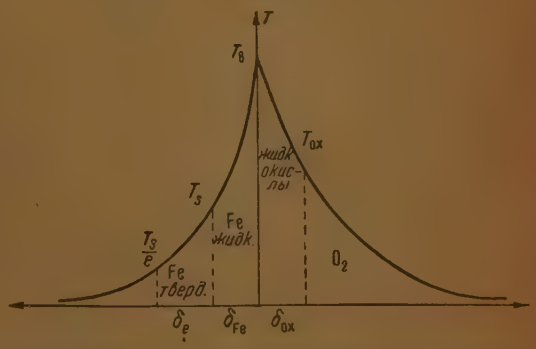


Рис. 2. Распределение температур в зоне реакции. δ_{ox} — толщина пленки окислов, δ_{Fe} — жидкого железа, δ_e — зона прогрева твердого металла

Примерное распределение температур в зоне реакции при стационарном режиме горения дано на рис. 2.

Максимальная температура T_b достигается на границе раздела окисной и металлической жидких пленок. Температура поверхности твердого железа T_s равна температуре плавления железа — 1806° К. Зона прогрева твердого металла невелика. Расчет показывает (без учета теплопотерь), что при обычных скоростях резки температура падает в e раз на расстоянии 0,4÷0,07 см от поверхности. Температура наружной поверхности окисной пленки T_{ox} заведомо ниже T_b; только она может быть непосредственно измерена, например, оптическим пирометром. Мы измерили этим методом величину T_{ox}; она оказалась равной примерно 1550—1600° С и прак-

* Возможно также увеличение касательного напряжения на отстающих участках фронта за счет приближения поверхности горения к оси струи. Однако количественная сторона этого явления еще не ясна и должна быть решена модельными опытами.

** Здесь и в дальнейшем следует учесть возможность растворения расплавленных окислов и металла друг в друге, а значит и частичного перехода гетерогенной реакции в объемную. Незначительная взаимная растворимость в изученном интервале температур (1800—2000° К) позволяет предположить, что доля объемной реакции невелика.

тически не зависит от условий эксперимента. Любопытно, что предварительное нагревание разрезаемого бруска до 1000° С также почти не меняет величины T_{ox}*.

Все предпринимавшиеся ранее попытки создания теории кислородной резки основаны на представлении о существовании некоторой температуры воспламенения железа, являющейся его специфической физико-химической константой. Эти устаревшие представления являются отголоском аналогичных представлений о горении газов, например Ле Шателье, Жуге и Даниеля (см. Зельдович [10]). Они ошибочны не только потому, что температура воспламенения сильно зависит от условий эксперимента. Как было подробно показано, например, Я. Б. Зельдовичем и Д. А. Франк-Каменецким [11] и Я. Б. Зельдовичем [12], скорость распространения пламени в газовых смесях зависит лишь от калорийности смеси и ее химической кинетики, при температуре, близкой к температуре горения. Опыт показывает, что в полной мере эти соображения относятся к горению железа. По данным различных авторов «температура воспламенения» железа имеет величину от 480 до 1350° С (!). Протекание стационарного горения железа определяется лишь условиями переноса кислорода к металлу, но не температурой начала возгорания, сильно зависящей не только от размеров, формы и состояния поверхности загорающегося предмета, но и от скорости и направления кислородной струи.

Условие стационарного протекания резки — это равенство скоростей образования и оттока окислов от поверхности горения. Исходя из того опытного факта, что содержание металлического железа в продуктах горения мало, принимаем, что слой расплавленного металла неподвижен и скорость окислов у поверхности горения равна нулю. Окислы, находящиеся на наружной поверхности пленки, движутся с максимальной скоростью $V_{\max}$, определяющейся величиной касательного напряжения. Движение окислов вследствие малой толщины пленки должно быть ламинарным, скорость в каждой точке данного сечения линейно зависит от расстояния до поверхности горения. Если пренебречь нормальной фронту составляющей силы скоростного напора — центробежной силой, что допустимо при малых отставаниях,

$$\tau + \delta_{ox} g \rho_{ox} = \frac{\eta_{ox} V_{\max}}{\delta_{ox}}, \qquad (2)$$

где τ — касательное напряжение, δ_{ox}, ρ_{ox} и η_{ox} — соответственно, толщина, плотность и средняя вязкость окисной пленки, g — ускорение силы тяжести.

Ввиду малой толщины окисной пленки

$$\tau \gg \delta_{ox} g \rho_{ox}\text{**},$$

$$\tau = \frac{\eta_{ox} V_{\max}}{\delta_{ox}}, \qquad (2')$$

Средняя для данного сечения, отстоящего на Z см от верхней кромки бруска, скорость движения окислов равна $\frac{V_{\max}}{2}$, скорость оттока $\frac{V_{\max}}{2}\delta_{ox}$. На участке от 0 до Z скорость образования окислов составляет $\rho U K \frac{Z}{\cos\alpha}$,

* В опытах принимали участие аспиранты МВМИ И. А. Антонов и А. К. Нинбург.

** Оценка порядка величин касательного напряжения и толщины окисной пленки показывает, что $\frac{\delta_{ox} g \rho_{ox}}{\tau} = 10^{-4} \div 10^{-5}$.

где ρU — массовая скорость горения (в расчете на металлическое железо), $K = \frac{72}{56} \cdot \frac{1}{\rho_{ox}}$ — объем окислов, образующихся из одного грамма железа (в предположении окисления до FeO); угол α отвечает наклону фронта в сечении Z.

По условию стационарности

$$\frac{V_{\max}}{2} \delta_{ox} = \rho U K \frac{Z}{\cos \alpha} . \tag{3}$$

Для различных Z и профилей фронта величина τ может быть определена непосредственными модельными опытами.

Принимаем, что концентрация кислорода, растворенного в окисной пленке на ее наружной поверхности, C_{O_2}, распределяется законом Генри, т. е.

$$C_{O_2} = A C_{O_2 \text{газ}} = A \frac{P_{O_2}}{RT} , \tag{4}$$

где $C_{O_2 \text{газ}}$ — концентрация, P_{O_2} — парциальное давление кислорода в газовой фазе, A — константа Генри.

Поскольку реакция протекает в диффузионной области, она имеет первый порядок по кислороду, концентрация которого у поверхности горения равна нулю, а это определяет поток кислорода через единицу поверхности S_{O_2}:

$$S_{O_2} = \frac{D C_{O_2}}{\delta_{ox}} \tag{5}$$

(где D — коэффициент диффузии кислорода в окисной пленке).

Отсюда

$$\rho U = \frac{56}{16} S_{O_2} = \frac{AD}{RT} \cdot \frac{56}{16} \cdot \frac{P_{O_2}}{\delta_{ox}} = \frac{D_{\text{эфф}} P_{O_2}}{\delta_{ox}} . \tag{6}$$

Постоянная $D_{\text{эфф}}$ — эффективный коэффициент диффузии кислорода в окисной пленке, который может быть определен измерением толщины макроскопической пленки, образующейся на расплавленном железе в атмосфере кислорода за определенный промежуток времени.

Уравнение (6) справедливо для случая, когда диффузионное сопротивление газовой пленки мало по сравнению с окисной, в противном случае диффузионные сопротивления складываются. Из (2′), (3) и (6) следует:

$$\rho U = \sqrt{\frac{D^2_{\text{эфф}} P^2_{O_2} \tau \cos \alpha}{2 K Z \eta_{ox}}} , \tag{7}$$

т. е.

$$\rho U \sim \tau^{1/2} \sim P^{1/2}_{O_2} . \tag{8}$$

Экспериментальная проверка (8), а также совпадение величин δ_{ox}, вычисляемых из (6), (2′) и (3), позволит судить о правильности предлагаемой теории.

Необходимо оговорить, что закон Генри может оказаться не применимым к системе окислы железа — кислород, поскольку здесь возможно его химическое взаимодействие с закисью железа — основным продуктом реакции. Перенос кислорода будет осуществляться высшим окислом, вероятно Fe_3O_4. При этом массовая скорость горения может быть пропорциональна любой дробной степени парциального давления кислорода, которую надлежит установить из опыта, аналогичного описанному выше для определения $D_{\text{эфф}}$. Не исключено, что окисление FeO до Fe_3O_4 на

наружной поверхности пленки будет происходить настолько быстро, что на поверхности установится равновесная концентрация и порядок реакции по кислороду окажется нулевым.

Выражаем благодарность за ценные советы чл.-корр. АН СССР Я. Б. Зельдовичу и проф. Д. А. Франк-Каменецкому.

Выводы

1. Рассмотрение условий стационарного протекания процесса горения железа в кислородной струе приводит к выводу о вероятном диффузионном механизме переноса кислорода через окисную пленку, покрывающую поверхность горящего железа.

2. Реакция протекает в диффузионной области. Условием стационарного горения является равенство скоростей образования и оттока окислов; последняя определяется характеристиками кислородной струи.

3. Диффузионный механизм позволяет дать качественное объяснение закономерностей резки.

4. На основании предложенного диффузионного механизма определены некоторые количественные закономерности горения железа.

Московский вечерний машиностроительный институт
Москва

Поступила
11.II.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. К. К. Хренов, Г. Б. Евсеев и М. С. Никитин, Автогенн. дело, № 1, 21, 1947.
2. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, 1947.
3. C. U. Lavroff, Autog. Metallb., Nr. 18, 5275, 1925.
4. W. Rimarski u. E. Streb, Autog. Metallb., Nr. 21, 3, 1928.
5. А. Д. Смирнов, Автогенн. дело, № 9, 22, 1939.
6. D. Séférian, Revue de la soudure autogéne, No. 307, 788, 1939.
7. E. Zorn, Werkstattstechnik, Nr. 1 , 2, 11—31, 1933.
8. В. А. Михельсон, Собрание сочинений, 1, 1930.
9. А. Ф. Беляев, Журн. физ. хим., 12, 93, 1938.
10. Я. Б. Зельдович, Теория горения и детонации газов, 1944.
11. Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий, Журн. физ. хим., 12, 100, 1938.
12. Я. Б. Зельдович, Журн. физ. хим., 22, 27, 1948.

ПАРАХОР И СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

М. Г. Воронков

1. ЭФИРЫ, ОРТОЭФИРЫ И АЦЕТАЛИ

Благодаря значительной простоте и вполне достаточной точности (порядка 0,1%) современных методов определения поверхностного натяжения [1,2] парахор сделался одним из удобнейших критериев для решения вопросов о структуре химических соединений. Этому сильно способствовало вычисление парахоров методом «групповых» значений, заменившим атомные и структурные эквиваленты и учитывающим взаимодействие отдельных частей молекулы [3—5]. Метод групповых значений настолько хорошо отвечает правилу аддитивности, что расхождение между вычисленным и найденным парахором обычно находится в пределах точности его определения и, как правило, не должно превышать 0,2—0,3%.

Преимущество метода групповых значений перед устаревшими, плохо укладывающимися в аддитивную схему и принципиально неверными (ср. [3—5, 6—8]) методами атомных парахоров прекрасно иллюстрируется серией недавно появившихся работ Б. А. Арбузова, В. С. Виноградовой и Л. М. Гужавиной [9—12].

Кроме того, эти работы на ряде примеров подтверждают, что даже выводы о тонкой структуре органических молекул, сделанные на основании изучения их парахоров, совпадают с выводами, полученными другими физическими методами (спектры комбинационного рассеяния, электронная диффракция и т. д.)

Однако широкое практическое применение метода «групповых» значений в настоящее время ограничивается тем, что групповые парахоры и поправки на взаимодействие, выведенные Гиблингом, базируются на недостаточно большом и не всегда надежном экспериментальном материале и далеко не охватывают всех классов органических соединений, а в ряде случаев оказываются мало точными. Кроме того, система групповых значений Гиблинга, фактически основанная на аддитивности парахоров групп связей с учетом их взаимодействия (конститутивный фактор) и являющаяся поэтому наиболее теоретически правильной из всех существовавших до сих пор схем расчета аддитивных молекулярных свойств, не всегда последовательно выдержана. Укажем, например, что помимо групповых парахоров Гиблингом вводятся атомные инкременты для эфирного кислорода ((C)—O—(C)) и т. п., т. е., как, в частности, показано в настоящей работе, величины, не являющиеся постоянными для различных классов органических соединений.

Проведенные за последние годы измерения парахоров целого ряда органических соединений [6, 7, 9—16] позволяют значительно развить и уточнить метод Гиблинга. Так, в частности, полученные нами данные измерения парахоров винилалкиловых эфиров [13], ацеталей [14], а также литературные данные [7, 11] для простых эфиров, ортоэфиров и формалей заставляют нас изменить ряд групповых парахоров и поправок для органических соединений, содержащих алкоксильные группы, выведенных Гиблингом либо из недостаточно точных данных, либо лишь теоретически по аналогии.

Таблица 1

Парахоры диалкиловых эфиров сравнительно с вычисленными

№ по пор.	Эфир	S. V.	E. C.	*P* вычисл.	*P* найден.	Расхожд. в %	Поправки
1	$C_2H_5OCH_3$*	171,3	0,2	171,5	171,7	+0,1	
2	$C_2H_5OC_2H_5$ [17]	210,7	0,4	211,1	211,1	±0,0	
3	$C_2H_5OC_3H_7$ [17]	250,2	0,6	250,5	252,0	+0,6	—0,7 : γ
4	$CH_3OC_4H_9$ [7]	250,2	0,6	250,8	250,8	±0,0	—0,7 : γ
5	$C_2H_5OC_4H_9$ [7]	289,6	0,8	290,4	290,5	+0,0	—0,7 : γ
6	$C_3H_7OC_3H_7$ [7]	288,9	0,8	289,7	290,4	—0,2	—1,4 : 2γ
7	*i*-$C_3H_7OC_3H_7$-*i* [7]	286,7	0,8	287,5	289,2	+0,6	
8	$CH_3OC_5H_{11}$ [7]	290,0	0,8	290,8	290,6	—0,1	—0,7 : γ
9	$C_2H_5OC_5H_{11}$ [7]	329,4	1,0	330,4	330,5	+0,0	—0,7 : γ
10	$CH_3OC_6H_{13}$]7]	329,8	1,0	330,8	330,2	—0,2	—0,7 : γ
11	$C_2H_5OC_6H_{13}$ [7]	369,2	1,3	370,5	369,8	—0,2	—0,7 : γ
12	$C_4H_9OC_4H_9$ [7]	368,5	1,3	369,8	369,9	+0,0	—1,4 : 2γ
13	$C_5H_{11}OC_5H_{11}$ [7]	448,1	1,9	450,0	450,4	+0,1	—1,4 : 2γ
14	*i*-$C_5H_{11}OC_5H_{11}$-*i* [7,17]	443,7	1,9	445,6	445,7	+0,0	—1,4 : 2γ
15	$C_6H_{13}OC_6H_{13}$ [7]	527,7	2,8	530,5	529,9	—0,1	—1,4 : 2γ
16	$C_7H_{15}OC_7H_{15}$ [7]	607,3	3,7	611,0	610,7	—0,0	—1,4 : 2γ
17	$C_8H_{17}OC_8H_{17}$ [7]	686,9	4,7	691,6	691,1	—0,1	—1,4 : 2γ
18	$ClCH_2CH_2OCH_2CH_2Cl$ [7]	292,5	0,8	293,3	291,2	—0,7	
				Среднее расхождение		±0,2%	

* Вычислено по данным А. Берту и Р. Брума [18]. Данные О. Мааса и Е. Бумера [19] для диметилового эфира, повидимому, недостаточно точны (Найдено *P* 130,5; вычислено *P* 132,0)

Таблица 2

Парахоры винилалкиловых эфиров [13] в сравнении с вычисленными

№ по пор.	Эфир	S. V.	E. C.	*P* вычисл.	*P* найден.	Расхожд. в %	Поправки
1	$CH_2{=}CHOC_2H_5$	199,3	0,4	199,7	199,8	+0,0	
2	$CH_2{=}CHOC_3H_7$-*i*	237,3	0,6	237,9	237,8	—0,0	
3	$CH_2{=}CHOC_3H_7$	238,4	0,6	239,0	239,0	±0,0	—0,7 : γ
4	$CH_2{=}CHOC_4H_9$*	278,2	0,8	279,0	278,4	—0,2	—0,7 : γ
5	$CH_2{=}CHOC_4H_9$-*i*	276,0	0,8	276,8	277,6	+0,3	—0,7 : γ
6	$CH_2{=}CHOC_4H_9$*sec	276,4	0,8	277,2	277,3	+0,0	—0,7 : γ
7	$CH_2{=}CHOC_5H_{11}$*	318,0	1,0	319,0	318,7	+0,1	—0,7 : γ
8	$CH_2{=}CHOC_5H_{11}$-*i*	315,8	1,0	316,8	317,7	+0,3	—0,7 : γ
9	$CH_2{=}CHOC_6H_{13}$-*n*	357,8	1,3	359,1	358,3	—0,3	—0,7 : γ
10	$CH_2{=}CHOC_7H_{15}$-*n*	397,6	1,5	399,1	398,3	—0,2	—0,7 : γ
11	$CH_2{=}CHOC_8H_{17}$*-*n*	437,4	1,9	439,3	438,9	—0,1	—0,7 : γ
12	$CH_3CH{=}CHOC_2H_5$	238,4	0,6	239,0	239,0	±0,0	—0,7 : γ
13	$(CH_3)_2C{=}CHOC_2H_5$	276,0	0,8	276,8	278,4	+0,5	—0,7 : γ
14	$C_2H_5CH{=}CHOC_2H_5$	278,2	0,8	279,0	279,8	+0,3	—0,7 : γ
				Среднее расхождение		±0,2%	

* Данные настоящей работы.

Гиблинг [3, 4] приводит следующие стандартные групповые значения групповых парахоров (S. V.) для соединений, содержащих эфирный кислород:

$CH_3-(O)$ 55,2; $(C)-CH_2-(O)$ 39,4; $(C)_2CH-(O)$ 21,4; $(C)_2(C)_2C$ 1,2;

$(C)-O-(C)$ 21,5; $(O)-CH_2-(O)$ 38,3; $(C)-CH(O)_2$ 19,9;

$(O)_2CH-(O)$ 17,7; $C_6H_5-(O)$ 189,8.

Кроме того, им введена поправка на изгибание цепей в простых эфирах с образованием потенциальных пятичленных колец (—0,7 на δ-углеродный атом). Такая же поправка сохраняется и для более длинных цепей, но вопрос об их расположении за δ-углеродным атомом Гиблингом не обсуждался. Гиблинг считает, что γ-углеродный атом заметно не взаимодействует с эфирным кислородом, и поэтому вводить соответствующую поправку не нужно.

Однако весь накопленный экспериментальный материал по парахорам элементоорганических соединений указывает на необходимость принятия поправок на изгибание углеродных цепей к гетероатому, начиная с γ-углеродного атома, находящегося от последнего на расстоянии, достаточно близком (меньше 2,3 Å) для межатомарного взаимодействия.

Поэтому, вопреки Гиблингу, надо принять существование взаимодействия между эфирным кислородом и γ-углеродным атомом и вводить на это соответствующую поправку —0,7. Все нижеприведенные данные по парахорам соединений с пропоксильной группировкой ($-OC_3H_7$) подтверждают необходимость этой поправки.

Далее, при сравнении найденных парахоров органических соединений, содержащих группировки:

$(C)_2CH-(O)$ и $(C)_2(C)_2C(O)$

с вычисленными, мы нашли, что величины стандартных значений парахора для этих группировок 21,4 и, соответственно, 1,2, теоретически вы-

Таблица 3

Парахоры фенилалкиловых эфиров [7] сравнительно с вычисленными

№ по пор.	Эфир	S. V.	E. C.	P вычисл.	P найден.	Расхожд. в %	Поправки
1	$C_6H_5OCH_3$	264,1	0,6	265,6	265,4	—0,1	0:n=1
2	$C_6H_5OC_2H_5$	302,5	0,9	303,4	303,7	+0,1	—1.9:n=2
3	$C_6H_5OC_3H_7$	341,2	1,1	342,3	341,9	—0,1	—3 0:n=3
4	$C_6H_5OC_3H_7$-i	340,5	1,1	341,6	341,6	+0,0	—1,9:n=2
5	$C_6H_5OC_4H_9$	380,2	1,4	381,7	381,7	±0,0	—3,7:n=4
6	$C_6H_5OC_5H_{11}$	419,8	1,8	421,3	421,5	+0,0	—4.3:n=5
7	$C_6H_5OC_6H_{13}$	458,7	2,1	461,0	460,3	—0,2	—4,7:n=6
8	$C_6H_5OCH_2CH=CH_2$	330,2	1,0	331,2	330,4	—0,2	—3,0:n=3
					Среднее расхождение	±0,1%	

веденные Гиблингом, не соответствуют экспериментальным данным и должны быть приняты равными 22,2 и 3,6. В приводимых таблицах показана хорошая сходимость найденных парахоров для соединений, содержащих вышеуказанные группировки, с вычисленными при применении этих стандартных значений (максимальное расхождение + 0,6%). В противном случае всегда получаются сильно заниженные значения (максимальное расхождение +1,1%).

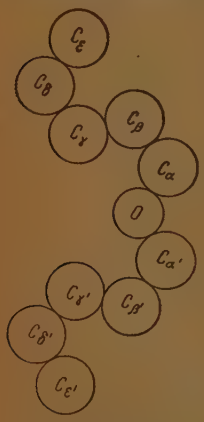
В табл. 1 и 2 приводятся экспериментально найденные парахоры диалкиловых и винилалкиловых эфиров сравнительно с вычисленными с поправкой на γ-углеродный атом каждой цепи — 0,7.

Стандартные значения парахора для группировок $\begin{matrix}(C)\diagdown\\ \qquad CH-(O);\\ (C)\diagup\end{matrix}$

$\begin{matrix}(C)\diagdown\ \ \diagup(C)\\ \quad C\\ (C)\diagup\ \ \diagdown(O)\end{matrix}$ и $(C)=CH-(O)$ принимались соответственно равными 22,2, 3,6 и 31,5*.

Таким образом, найденные парахоры диалкиловых и винилалкиловых эфиров хорошо совпадают с вычисленными (среднее расхождение ± 0,2%).

Из отсутствия необходимости вводить поправки на взаимодействие алкильных цепей за γ-углеродным атомом можно заключить, что в простых эфирах последние не параллельны между собой. Поэтому их расположение можно представить моделью, изображенной на рис. 1.

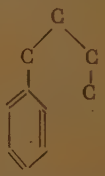


$C_5H_{11}OC_5H_{11}$

Рис. 1

Согласно Гиблингу [5] при вычислении парахоров ароматических соединений, в которых бензольное ядро связано с алкильной или алкоксильной группой, необходимо вводить поправки лишь на атомы углерода, находящиеся в этих группах в β-, γ- и δ-положении по отношению к ядру.

Эти поправки, по его мнению, обусловлены образованием потенциального шестичленного кольца за счет ядра и боковой цепи по схеме



Поэтому ε- и более удаленные от ароматического ядра в боковой цепи углеродные атомы с ним не взаимодействуют, и вводить на них поправок не требуется. В случае эфиров фенолов Гиблинг дает вследствие отсутствия экспериментальных данных поправки только для первых двух углеродных атомов в алкоксильной цепи (α: — 1,5 и β: — 2,0).

В табл. 3 приводятся экспериментально найденные значения парахоров фенилалкиловых эфиров [7].

---

* Во всех вычислениях нами применялись стандартные значения парахоров для группировок $CH_3-(C)$; $(C)-CH_2-(C)$; $(C)-CH\begin{matrix}\diagup(C)\\ \diagdown(C)\end{matrix}$; $(C)-CH_2-(O)$; $(C)-O-(C)$ (в алифатических эфирах); $CH_2=(C)$; $(C)-CH=(C)$ и $\begin{matrix}(C)\diagdown\\ \quad C=(C),\\ (C)\diagup\end{matrix}$ выведенные Гиблингом [3].

Стандартное значение парахора группировки $C_6H_5 - O - (C)$, выведенное из найденного парахора анизола, равно 209,6 (265,4—55,2 — 0,6).

Однако при вычислении парахоров фенилалкиловых эфиров с применением этого значения во всех случаях получаются значительные отрицательные расхождения, систематически возрастающие по абсолютной величине с удлинением алкоксильной группы. Зависимость понижения парахора, вызванного алкоксильной группой, содержащей в нормальной цепи n-углеродных атомов Δ, от их числа n может быть достаточно хорошо описано функцией $0{,}1\ \Delta = \frac{3(n-1)}{4(n+2)}$.

Таким образом, стандартное значение парахора группировки $C_6H_5-O-(C)_n$ есть величина переменная, определяемая уравнением $S.\ V. = 209{,}8 - \frac{30(n-1)}{4(n+2)}$, где 209,8 — парахор группировки $C_6H_5 - O - (C)$, а n — число атомов углерода в нормальной боковой цепи.

В табл. 3 приводятся вычисленные на основании этого группового значения парахоры фенилалкиловых эфиров, которые прекрасно совпадают с найденными (среднее расхождение $\pm 0{,}1\%$). В этой же таблице содержатся значения поправок для связанных с ароматическим ядром алкоксильных (а также, как будет нами в дальнейшем показано, и алкильных) групп, содержащих n атомов углерода в виде нормальной цепи.

Таким образом, гипотеза Гиблинга о потенциальном замыкании шестичленного кольца в фенилалкиловых эфирах (а также в алкилбензолах) лишена оснований. Нам кажется наиболее вероятным, что указанное понижение парахора в фенилалкиловых эфирах обусловлено индуктивным эффектом, вызванным ароматическим ядром, в сторону которого происходит смещение электронов вдоль боковой цепи, убывающее по мере удаления от ядра.

В табл. 4 приводятся экспериментально найденные парахоры формалей [7] сравнительно с вычисленными. Групповое значение парахора $(C) - O - CH_2 - O - (C)$ 79,6 выведено нами. Данная Гиблингом [4] величина для группировки $(O) - CH_2 - (O)$ 38,3 оказывается совершенно непригодной, так как при ее применении вместо вышеуказанного группового значения 79,6 получается 81,3 (38,3+2.21,5).

Таблица 4

Парахоры формалей [7] сравнительно с вычисленными

№ по пор.	Формаль	S. V.	E. C.	P вычисл.	P найден.	Расхожд. в %	Поправки
1	$CH_2(OCH_3)_2$	190,0	0,3	190,3	190,3	±0,0	
2	$CH_2(OC_2H_5)_2$	268,8	0,7	269,5	268,9	—0,2	
3	$CH_2(OC_3H_7)_2$	347,0	1,2	348,2	348,4	+0,1	—1,4 : 2γ
4	$CH_2(OC_3H_7\text{-}i)_2$	344,8	1,1	345,9	346,2	+0,1	
5	$CH_2(OC_4H_9)_2$	425,2	1,8	427,0	427,3	+0,1	—2,8 : 2γ,2δ
6	$CH_2(OC_4H_9\text{-}i)_2$	422,2	1,7	423,9	424,1	—0,1	—1,4 : 2γ
7	$CH_2(OC_5H_{11})_2$	504,8	2,5	507,3	506,4	—0,2	—2,8 : 2γ,2δ
8	$CH_2(OC_6H_{13})_2$	584,4	3,4	587,8	587,4	—0,1	—2,8 : 2γ,2δ

Среднее расхождение ±0,1%

Согласно данным этой таблицы парахоры формалей прекрасно совпадают с вычисленными по методу групповых значений (среднее расхождение $\pm 0{,}1\%$). При вычислении парахоров формалей с радикалами, содержащими в нормальной цепи четыре и более углеродных атомов, оказа-

лось необходимым вводить удвоенную поправку (—1,4 на каждую цепь), т. е. не только на γ-, но и на δ-углеродные атомы. Это обстоятельство позволяет предложить для формалей (а также и для ацеталей) пространственную структуру, представленную рис. 2, в которой δ-углеродный атом каждой алкильной цепи взаимодействует с атомом кислорода, непосредственно с этой цепью не связанным. Обе алкильные цепи расположены в параллельных плоскостях по разные стороны группировки — O — CH_2 — —O — и направлены в противоположных направлениях.

В табл. 5 приведены найденные нами парахоры ацеталей сравнительно с вычисленными. Выведенное теоретически Гиблингом [4] групповое значение парахора $(C)-CH\begin{smallmatrix}/(O)\\ \backslash(O)\end{smallmatrix}$ 19,9, оказалось недостаточно точным, и мы пользовались найденным нами значением для группировки $(C)-CH\begin{smallmatrix}/O-(C)\\ \backslash O-(C)\end{smallmatrix}$, равным 62,1 (по Гиблингу 62,9).

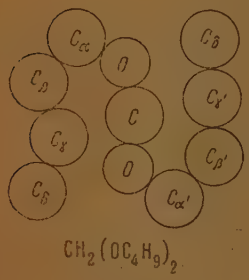


Рис. 2

Эти данные показывают отличное совпадение вычисленных парахоров с найденными (среднее расхождение ± 0,1%) и полностью подтверждают ранее приведенные выводы о пространственной структуре ацеталей.

В табл. 6 сравниваются экспериментально найденные парахоры эфиров ортомуравьиной кислоты [20] с вычисленными при применении стандартного значения парахора группировки $(C)-O-CH\begin{smallmatrix}/O-(C)\\ \backslash O-(C)\end{smallmatrix}$, равного 82,9.

Хорошее совпадение вычисленных парахоров с найденными (среднее расхождение ± 0,2%) получается, как на это уже указали Арбузов и Вино-

Таблица 5

Парахоры ацеталей в сравнении с вычисленными

№ по пор.	Ацеталь	S. V.	E. C.	P вычисл.	P найден.	Расхожд. в %	Поправки
1	$CH_3CH(OCH_3)_2$	227,7	0,5	228,2	228,2	±0,0	
2	$CH_3CH(OC_2H_5)_2$	306,5	0,9	307,4	307,7	+0,1	
3	$CH_3CH(OC_3H_7)_2$	384,7	1,4	386,1	386,1	±0,0	—1,4 : 2γ
4	$CH_3CH(OC_3H_7\text{-}i)_2$	382,5	1,4	383,9	384,3	+0,1	
5	$CH_3CH(OC_4H_9)_2$	462,9	2,1	465,0	465,0	±0,0	—2,8 : 2γ,2δ
6	$CH_3CH(OC_4H_9\text{-}i)_2$	459,9	2,1	462,0	462,0	±0,0	—1,4 : 2γ
7	$CH_3CH(OC_5H_{11})_2$	542,5	2,9	545,4	544,8	—0,1	—2,8 : 2γ,2δ
8	$CH_3CH(OC_5H_{11}\text{-}i)$	538,1	2,9	541,0	540,1	—0,2	—2,8 : 2γ,2δ
9	$CH_3CH(OCH_2CH_2Cl)_2$	388,3	1,5	389,8	391,2	+0,3	
10	$CH_3CH(OC_2H_5)OC_4H_9$	384,7	1,4	386,1	386,6	+0,1	—1,4 : 2γ
11	$CH_3CH(OC_4H_9)OC(CH_3)_3$	459,1	2,1	461,2	460,8	—0,1	—1,4 : 2γ

Среднее расхождение ±0,1%

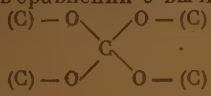
Таблица 6

Парахоры эфиров ортомуравьиной кислоты [20] в сравнении с вычисленными

№ по пор.	Эфир	S. V.	E. C.	P вычисл.	P найден.	Расхожд. в %	Поправки
1	$HC(OCH_3)_3$	248,5	0,6	249,1	249,0	—0,0	
2	$HC(OC_2H_5)_3$	366,7	1,3	368,0	367,1	—0,2	
3	$HC(OC_3H_7)_3$	481,9	2,3	484,2	483,3	—0,2	—4,2 : 3γ
4	$HC(OC_3H_7\text{-}i)_3$	480,7	2,3	483,0	481,5	—0,3	
5	$HC(OC_4H_9)_3$	594,7	3,6	598,3	599,2	+0,2	—10,8 : 3γ,3‖
6	$HC(OC_4H_9\text{-}i)_3$	594,7	3,6	598,3	598,7	+0,1	— 4,2 : 3γ
7	$HC(OC_5H_{11}\text{-}i)_3$	707,4	5,0	712,4	714,6	+0,3	—10,8 : 3γ,3‖
					Среднее расхождение		±0,2%

градова [11], при применении поправок — 1,4 на каждый γ-углеродный атом. Поскольку, как было показано выше на примере ацеталей и эфиров, поправки на γ-углеродный атом в эфирной цепи, взаимодействующий с атомом кислорода, составляет — 0,7, то в случае эфиров ортомуравьиной кислоты надо признать взаимодействие каждого γ-углеродного атома с двумя кислородными. Это позволяет принять модель пространственного расположения атомов в эфирах ортомуравьиной кислоты, изображенную на рис. 3, в которой эфирные цепи расположены симметрично по отношению к двум атомам кислорода каждая и, начиная с γ-углеродного атома, параллельны между собой.

В табл. 7 приведены значения парахоров эфиров ортоугольной кислоты [11] в сравнении с вычисленными. Групповое значение



принято равным 77,0*.

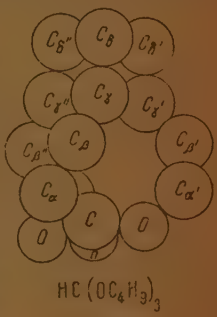


Рис. 3

Парахоры ортоугольных эфиров вычислены с поправкой — 1,4 на взаимодействие каждого γ-углеродного атома с двумя кислородными и поправкой на попарную параллельность эфирных цепей. Положение о попарном взаимодействии цепей в высших эфирах ортоугольной кислоты, высказанное Арбузовым и Виноградовой [11], подтверждено ими на примере более легкодоступных эфиров ортокремневой кислоты.

Вопрос о вычислении парахоров для полиэфиров, содержащих в алифатической цепи более двух атомов кислорода, вследствие недостаточности экспериментальных данных пока остается открытым. До сих пор определены парахоры только для трех соединений этого типа — диэтилового эфира диэтиленгликоля $C_2H_5O(CH_2CH_2O)_2C_2H_5$, диметилового эфира тетраэтиленгликоля $CH_3O(CH_2CH_2O)_4CH_3$ [7] и синтезированного

* Значение парахора группировки (C) — O — (C) 21,5, выведенное Гиблингом, можно принять постоянным для различных классов кислородсодержащих соединений лишь условно. В действительности величина этого значения меняется. В противном случае, например для эфиров ортоугольной кислоты, стандартное значение $\begin{matrix}(O)\\(O)\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}(O)\\(O)\end{matrix}$ было бы отрицательной величиной (77,0—4·21,5=—9,0), что, конечно, абсурдно.

Таблица 7

Парахоры эфиров ортоугольной кислоты [11] в сравнении с вычисленными

№ по пор.	Эфир	S. V.	E. C.	P вычисл.	P найден.	Расхожд. в %	Поправки
1	$C(OCH_3)_4$	297,8	0,9	298,7	299,3	+0,2	
2	$C(OC_2H_5)_4$	455,4	2,0	457,4	456,2	—0,2	
3	$C(OC_3H_7)_4$	609,0	3,7	612,7	612,6	—0,0	— 5,6·4γ
4	$C(OC_4H_9)_4$	763,8	5,9	769,7	769,1	—0,1	—10,0·4γ, 2 ‖

Среднее расхождение ±0,1%

нами [14] ацетальдегидацеталя целлосольва $CH_3CH(OCH_2CH_2OC_2H_5)_2$. При вычислении их парахоров абсолютное расхождение между найденным и вычисленным значением составляет в среднем — 3,4 единицы (при принятии в случае ацеталя поправок на оба δ-углеродных атома).

Возможно, что поправка — 3,4 имеет общее значение для полиэфиров, но сделать какие-либо выводы о структуре последних на основании парахоров только трех вышеуказанных соединений преждевременно. В табл. 8 сравниваются найденные парахоры трех полиэфиров с вычисленными с применением поправки — 3,4.

Таблица 8

Парахоры полиэфиров в сравнении с вычисленными

№ по пор.	Полиэфир	S. V.	E. C.	P вычисл.	P найден.	Расхожд. в %	Поправки
1	$C_2H_5O(CH_2CH_2O)_2C_2H_5$	407,9	1,7	409,6	409,4	—0,0	—3,4
2	$CH_3O(CH_2CH_2O)_4CH_3$	529,7	2,8	532,5	532,6	+0,0	—3,4
3	$CH_3CH(OCH_2CH_2OC_2H_5)_2$	500,9	2,5	503,4	503,4	±0,0	—6,2 : 2δ

В заключение рассмотрим вопрос о вычислении парахоров кислородных соединений, содержащих радикалы изостроения.

Гиблинг [3—5] при вычислении парахоров элементоорганических соединений, содержащих изорадикалы, вводит поправки на γ- и δ-углеродные атомы, находящиеся только в нормальной цепи. Однако Арбузов и Виноградова [9] считают возможным принятие поправок и на углеродные атомы, находящиеся в боковых цепях. Действительно, при вычислении парахоров эфиров, ортоэфиров и ацеталей изостроения для поправок на γ- и δ-углеродные атомы можно предположить, что в каждой эфирной цепи взаимодействует с кислородом либо лишь один γ-(δ-) углеродный атом, либо все γ-(δ-)углеродные атомы. На основании данных, приведенных в настоящей работе, безусловно следует, что поправки вводятся только на один γ-(δ-)углеродный атом в каждой эфирной цепи.

Далее, при вычислении парахоров ортоэфиров изостроения, содержащих параллельные цепи, возможно вводить поправки на параллельность для нормальных цепей, либо также и для боковых цепей. Гиблинг вводит поправки на параллельность и для боковых цепей. Арбузов и Виноградова указывают, что лучшие результаты получаются при принятии поправок лишь на нормальные (главные) цепи. Данные, приведенные в этой статье, а также вошедшие в последующие сообщения, безусловно

указывают, что поправки на параллельность вводятся лишь для нормальных цепей.

Таким образом, на основании рассмотренных нами парахоров эфиров, ортоэфиров и ацеталей следует принять следующие стандартные значения групповых парахоров:

$$CH_3-(O)\ 55{,}2;\quad (C)-CH_2-(O)\ 39{,}4;\quad \begin{matrix}(C)\\(C)\end{matrix}\!\!>CH-(O)\ 22{,}2;\quad \begin{matrix}(C)\\(C)\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}(C)\\(O)\end{matrix}\ 3{,}4;$$

$$(C)-O-(C)\ 21{,}5\ (\text{в алифатических эфирах});\quad CH_2\!\!<\!\!\begin{matrix}O-(C)\\O-(C)\end{matrix}\ 79{,}6;$$

$$(C)-CH\!\!<\!\!\begin{matrix}O-(C)\\O-(C)\end{matrix}\ 62{,}1;$$

$$(C)-O-CH\!\!<\!\!\begin{matrix}O-(C)\\O-(C)\end{matrix}\ 82{,}9;\quad \begin{matrix}(C)-O\\(C)-O\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}O-(C)\\O-(C)\end{matrix}\ 77{,}0;$$

$$C_6H_5-O-(C)_n\ 209{,}8-\frac{30(n-1)}{4(n+2)}.$$

При вычислении парахоров алифатических эфиров следует применять поправку —0,7 на γ-углеродный атом в каждой нормальной эфирной цепи. В случае ацеталей такая же поправка вводится и на δ-углеродный атом. Для эфиров ортомуравьиной и ортоугольной кислоты поправка на γ-углеродный атом составляет — 1,4. Для ортоформиатов также вводится поправка на параллельность трех эфирных цепей, а для ортокарбонатов на попарную параллельность эфирных цепей, равная —2,2 на каждую пару углеродных атомов, находящихся в нормальных цепях дальше чем в γ-положении.

Из 72 вычисленных в настоящей статье на основании этих данных парахоров 63 отличаются от найденных не более чем на ± 0,2%. В пяти случаях расхождение составляет ± 0,3% и лишь в четырех превышает это значение.

Экспериментальная часть

Соединения, парахоры которых приводятся нами в настоящей статье, получены следующим образом.

Диэтилацеталь синтезировался присоединением абсолютного этилового спирта к винилэтиловому эфиру [14].

Диизопропилацеталь синтезировался таким же путем из винилизопропилового эфира и изопропилового спирта.

Этилбутилацеталь и бутил-третично-бутилацеталь также готовились присоединением этилового и, соответственно, третичного бутилового спиртов к винилбутиловому эфиру.

Диметилацеталь — продажный препарат. Все остальные ацетали получены разработанным нами методом [14] из винилэтилового эфира и соответствующих спиртов.

Исходные винилэтиловый, винилбутиловый и винилизопропиловый эфи-

ры очищались описанным нами способом [13] и обладали следующими константами:

$CH_2=CHOC_2H_5$: т. кип. 35,8° (763,6 мм); d_4^{20} 0,7532; n_D^{20} 1,3766; γ^{20} 19,00;

$CH_2=CHOC_4H_9$: т. кип. 93,8° (760,0 мм); d_4^{20} 0,7792; n_D^{20} 1,4017; γ^{20} 21,99;

$CH_2=CHOC_3H_7$-*i*: т. кип. 55,6° (760,7 мм); d_4^{20} 0,7534; n_D^{20} 1,3848; γ^{20} 1872.

Применявшиеся для синтеза ацеталей спирты (все, кроме этилового чистого спирта) перегонялись на колонке непосредственно перед введением в реакцию. Их температуры кипения точно соответствовали литературным данным.

В целях очистки полученные ацетали обрабатывались в течение недели при комнатной температуре металлическим натрием и по отделении от него дважды перегонялись на колонке (высококипящие и смешанные ацетали обычно перегонялись в вакууме).

Виниламиловый, винилоктиловый и винил-вторично-бутиловый эфиры получены и очищены таким же путем, как и ранее описанные нами винилалкиловые эфиры [13].

Физические константы всех полученных соединений приведены в табл. 9.

Таблица 9

№ п по ор.	Формула	Т. кип.	мм	n_D^{20}	d_4^{20}	γ^{20}
1	$CH_3CH(OCH_3)_2$	64,3	759,4	1,3665	0,8502	21,50
2	$CH_3CH(OC_2H_5)_2$	102,7	771,2	1,3811	0,8259	21,39
3	$CH_3CH(OC_3H_7)_2$	147,0	759,7	1,3970	0,8293	22,99
4	$CH_3CH(OC_3H_7\text{-}i)_2$	126,8	762,3	1,3888	0,8142	20,97
5	$CH_3CH(OC_4H_9)_2$	87,1	22,5	1,4086	0,8326	24,36
6	$CH_3CH(OC_4H_9\text{-}i)_2$	167,4	747,7	1,4027	0,8199	22,32
7	$CH_3CH(OC_5H_{11})_2$	225,2	757,8	1,4175	0,8360	25,67
8	$CH_3CH(OC_5H_{11}\text{-}i)_2$	114,9	34,5	1,4145	0,8290	23,98
9	$CH_3CH(OCH_2CH_2Cl)_2$	100,7	10	1,4527	1,1771	36,72
10	$CH_3CH(OCH_2CH_2OC_2H_5)_2$	120,2	21	1,4171	0,9378	27,44
11	$CH_3CH(OC_2H_5)OC_4H_9$	59,6—60,9	30	1,3992	0,8306	23,26
12	$CH_3CH(OC_4H_9)OC(CH_3)_3$	64,0—64,5	12	1,4062	0,8251	22,65
13	$CH_2=CHOCH(CH_3)C_2H_5$	81,0	760,0	1,3971	0,7711	20,76
14	$CH_2=CHOC_5H_{11}\text{-}n$	120,1—120,3	760,2	1,4102	0,7883	23,44
15	$CH_2=CHOC_6H_{17}\text{-}n$	186,2	749,4	1,4272	0,8064	26,32

Поверхностное натяжение измерялось при 20° (термостатирование с точностью $\pm$ 0,01°) методом максимального давления пузырьков в приборе нашей конструкции [1]. Точность измерений $\pm$ 0,05 дин. см$^{-1}$. Плотности определялись при помощи пикнометра типа Реньо емкостью около 5 мл. Точность измерений $\pm$ 0,0002 г/мл.

Выводы

1. Измерены парахоры 12 ацеталей и 3 винилалкиловых эфиров, синтезированных автором.

2. Рассмотрены собственные и литературные данные по парахорам эфиров, формалей, ацеталей и ортоэфиров, в результате чего выведен ряд новых или более точных стандартных значений групповых парахоров

для указанных соединений. Расхождение парахоров, вычисленных по групповому методу с применением этих значений, с найденными обычно не превышает $\pm 0,2\%$.

2. Предложены пространственные модели молекул эфиров, ортоэфиров и ацеталей.

Ленинградский гос. университет
им. А. А. Жданова
Химический факультет
Ленинград

Поступила
26.II. 1949

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Воронков, Зав. лаб., **13**, 240, 1947.
2. A. Weissberger, Physical Methods of Organic Chemistry, New York, v. **1**, 149, 202, 1945.
3. T. W. Gibling, J. Chem. Soc., 299, 1941.
4. T. W. Gibling, J. Chem. Soc., 146, 1943.
5. T. W. Gibling, J. Chem. Soc., 665, 1942; 380, 1944; 236, 1945.
6. A. I. Vogel a. oth., J. Chem. Soc., 133, 1758, 1934; 1323, 1938; 171, 1528, 1940; 16, 636, 1943; 133, 1946; 607, 610, 624, 644, 654, 658, 674, 1948.
7. A. I. Vogel, J. Chem. Soc., 616, 1948.
8. S. A. Mumford, J. W. C. Phillips, J. Chem. Soc., 155, 1928; 2112, 1929; Ber., **63**, 1818, 1930.
9. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, ДАН, **54**, 795, 1946; Изв. АН СССР, ОХН, **5**, 459, 1947; **6**, 617, 1947.
10. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, ДАН, **55**, 415, 1947; **58**, 65, 1947; Журн. физ. хим., **22**, 303, 1948.
11. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, ДАН, **60**, 799, 1948.
12. Б. А. Арбузов, Л. М. Гужавина, ДАН, **61**, 63, 1948.
13. М. Г. Воронков, Журн. физ. хим., **22**, 975, 1948; ЖОХ, **19**, 293, 1949.
14. М. Г. Воронков, ДАН, **63**, 539, 1948.
15. O. R. Quale a. oth. J. Am. Chem. Soc., **61**, 900 3107, 1939; **66**, 935, 938, 1944; **67**, 21, 1945; **70**, 479, 1948.
16. W. V. Bhagwat, C. V. Bakore, J. Ind. Chem. Soc., **25**, 175, 261, 1948.
17. A. List of Parachors, Brit. Assoc. Advancement Sci. Rept., 265, 1932.
18. A. Berthoud, R. Brum, J. Chim. phys., **21**, 143, 1924.
19. O. Maas, E. H. Boomer, J. Am. Chem. Soc., **44**, 1709, 1922.
20. Tzu Ching-Huang, Ken Po-Sung, J. Chin. Chem. Soc., **2**, 1, 1934; Zbl. II, 1609, 1934.

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ КАЛИЯ С ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

В. А. Шушунов

Известно, что даже при низкой температуре и невысоком давлении калий довольно энергично реагирует с окисью углерода. В результате этой реакции образуется продукт, состав и строение которого служили предметом ряда исследований [1—5].

Мы изучили кинетику этой топохимической реакции, причем нам удалось обнаружить некоторые особенности процесса, имевшие место в ранее опубликованных работах по топохимии [6, 7].

Методика эксперимента

а) Исходными продуктами реакции служили химически чистый калий и окись углерода, полученная термическим разложением щавелевокислого калия [8].

Мелко растертый и тщательно просушенный при 150—180°С щавелевокислый калий мы помещали в длинную трубку из тугоплавкого стекла. Один конец этой трубки запаян, а другой с помощью шлифа соединен с двумя последовательно расположенными ловушками, которые, в свою очередь, припаяны к вакуумной установке. Откачав из этой системы воздух до высокого вакуума, мы постепенно нагревали трубку с $K_2C_2O_4$ до начала выделения газа. Первые порции окиси углерода также были удалены, так как они могли содержать адсорбированные порошком посторонние газы и пары воды. После этого мы погружали ловушки в жидкий воздух и набирали газ в колбу до давления 700—760 мм Hg. Такой метод позволил нам тщательно очистить окись углерода от углекислого газа и следов воды.

Кислород мы получали термическим разложением $KMnO_4$ и производили его очистку аналогичным способом.

б) Вакуумная установка и порядок проведения опытов существенно не отличались от ранее описанных [9].

При работе в области низких температур в качестве термостата мы использовали колбу Дьюара, которая для работы при температурах до —100°С наполнялась керосином. Для поддержания более низких температур мы замораживали в таком термостате чистые органические жидкости и работали при температуре их плавления. Многократные измерения температуры показали, что за время опыта жидкость в колбе Дьюара нагревалась максимум на 0,5°, что не отражалось заметно на результатах наших исследований.

Результаты эксперимента

Реакция калия с окисью углерода была открыта более 100 лет назад [1]. В этой и особенно в ряде последующих работ [2—5] продукт реакции подвергался тщательному исследованию. Был с достоверностью установлен его элементарный состав, который может быть выражен эмпирической формулой $(COK)_x$. Что касается значения x, то некоторые исследователи считали его равным двум [5], другие же — шести [4]. В последнем случае в продукте реакции была обнаружена калиевая соль гексаоксибензола.

Наш продукт реакции по внешнему виду и свойствам ничем не отличался от изученного другими исследователями. Это очень мелкие, темносерого цвета кристаллы, взрывающиеся при соприкосновении с твердым предметом.

Состав продукта реакции мы определили следующим образом. На пластинку из медной фольги, подвешенную на кварцевой спирали весов Мак-Бена, заключенных в эвакуированную от газов трубку со шлифом, мы конденсировали пары калия. После этого впускали в трубку окись углерода и проводили реакцию. Зная навеску сконденсировавшегося на фольге калия и увеличение ее веса в результате реакции, мы рассчи-

тали состав образующегося соединения. Оказалось, что в нашем случае один атом калия реагирует с одной молекулой CO. Таким образом, по составу наш продукт идентичен с исследованным другими учеными и имеет формулу $(COK)_x$.

Когда реакция окиси углерода с калием доходила до конца, мы откачивали избыток CO и вводили пары воды или кислород. Оказалось, что $(COK)_x$ поглощает воду без выделения водорода в соотношении $\frac{COK}{H_2O} = 1$. Кислород же реагирует с $(COK)_x$ так энергично, что реакция протекает со вспышкой.

Это дает основание полагать, что продукт реакции является не солью гексаоксибензола, а более реакциеспособным химическим соединением.

Характер кинетических кривых

Реакция калия с окисью углерода идет с самоускорением. После впуска CO в реакционный сосуд с калием давление в течение некоторого времени остается практически постоянным. Потом оно начинает падать — сначала медленно, потом все быстрее и быстрее.

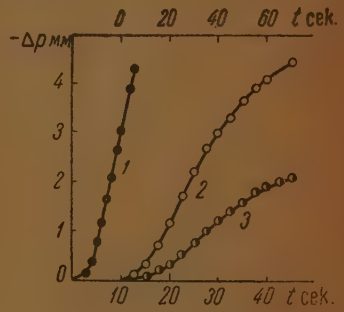


Рис. 1. Падение давления окиси углерода с временем для реакции K + CO. Кривая *1* (нижняя шкала) снята при 247° K; кривые *2* и *3* (верхняя шкала) — соответственно при 201 и 113 °K. Начальное давление CO во всех опытах равно 5 мм

Время от впуска окиси углерода в реакционный сосуд до момента, когда давление газа в нем понизится на 0,2 мм Hg, мы условно считали периодом индукции — τ.

Характер кинетических кривых, получающихся при реакции калия с окисью углерода, виден из рис. 1.

Все три кинетические кривые показывают, что реакция протекает автокаталитически. В результате взаимодействия калия с окисью углерода давление газа с течением времени падало почти до нуля.

Следует заметить также, что образовавшийся продукт реакции заметно не затруднял молекулам окиси углерода доступ к поверхности металла. Это видно из того, что процесс протекал с большой скоростью даже при значительной толщине пленки из $(COK)_x$.

Зависимость периода индукции от температуры и давления газа

Как и следовало ожидать, период индукции реакции калия с окисью углерода в сильной степени зависит от температуры и давления газа.

Мы изучили эту зависимость в широком интервале изменения температуры. Оказалось, что CO реагирует с калием со значительной скоростью даже при температуре жидкого кислорода.

На рис. 2 показано, как изменяется период индукции с температурой.

Из рисунка видно, что при постоянном начальном давлении газа с повышением температуры от —183° C период индукции сначала медленно увеличивается до некоторого максимального значения, а потом быстро уменьшается, достигая при определенной температуре минимума. С дальнейшим

ростом температуры период индукции снова увеличивается сначала медленно, а потом все быстрее и быстрее.

Температура, при которой реакция протекает с $\tau = 100$ сек., условно нами названа критической. Ее значение изменяется с изменением давления окиси углерода.

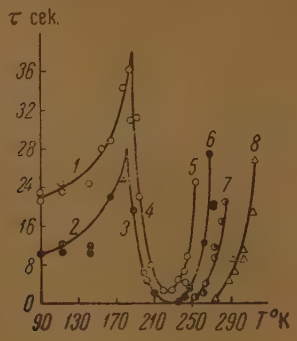


Рис. 2. Зависимость периода индукции от температуры. Кривые *1*, *4* и *5* сняты при $p = 3$ мм; кривые *2*, *3* и *6* — при $p = 5$ мм; кривая *7* — при $p = 10$ мм и кривая *8* — при $p = 20$ мм

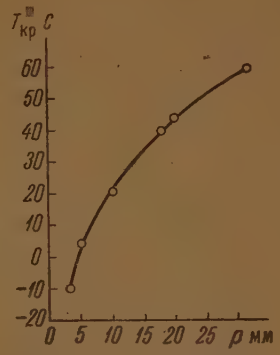


Рис. 3. Зависимость критической температуры от давления окиси углерода

Эту зависимость можно видеть на рис. 3.

Если реакция очень сильно тормозится температурой, то при более высоком давлении газа она идет со значительно большей скоростью. Как будет показано ниже, скорость реакции калия с CO пропорциональна квадрату давления газа.

Для доказательства того, что торможение реакции повышением температуры обусловлено не какими-нибудь необратимыми изменениями поверхности металла или вновь образовавшейся твердой фазы, мы провели ряд опытов, при которых температура реакционного сосуда изменялась в ходе реакции. Результаты двух таких опытов приведены на рис. 4, где по абсциссе отложено время, а по ординате — давление CO в сосуде. Температура при первом опыте (кривая *1*) вначале была равна 45° C. Реакция в данном случае протекала нормально в течение 100 сек. до падения давления с 26 до 20 мм, когда температура реакционного сосуда была быстро повышена до 60° C. Реакция при этом настолько сильно тормозится, что в течение последующих 6 мин. давление понизилось лишь на 0,4 мм Hg. Понижение температуры до 45° C вновь привело к нормальному течению реакции.

Во втором опыте (кривая *2*) в течение 3 мин. температура была равна 60° C. При этом не было установлено заметного понижения давления CO. Затем температура термостата была быстро понижена до 45° C, и реакция пошла нормально. В дальнейшем мы повышали температуру еще два раза и при этом наблюдали такую же картину.

Из рис. 2 можно сделать заключение, что, хотя исходные продукты реакции всегда были одинаковыми, однако при низких (примерно до −100° C) и более высоких температурах, по всей вероятности, имели место различные реакции. В низкотемпературной области реакция обладает также отчетливо выраженным автокаталитическим характером, но давление CO никогда не падало до нуля, как это имело место при более высоких температурах.

Это явление, вероятно, обусловлено образованием на поверхности

металла плотной пленки из конечного продукта реакции. Такое предположение подтверждается также тем, что если провести реакцию K + CO при очень низкой температуре и затем очень быстро нагреть реакционный сосудик, то реакция не идет, хотя металл и газ израсходованы далеко не полностью.

Аналогичное изменение направления реакции с повышением температуры было обнаружено также при взаимодействии сплава $NaSn_2$ с парами бромистого этила [7].

К сожалению, весьма серьезные трудности в проведении эксперимента при низких температурах не позволили нам более подробно изучить эту реакцию.

Обсуждение результатов эксперимента

Наличие автокаталитического ускорения реакции калия с окисью углерода указывает на топохимический характер этого процесса. В начальной

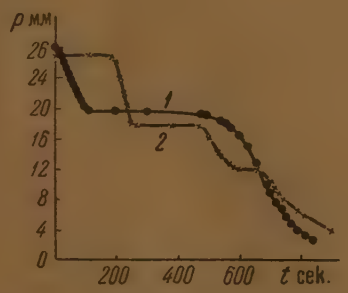


Рис. 4. Торможение реакции температурой

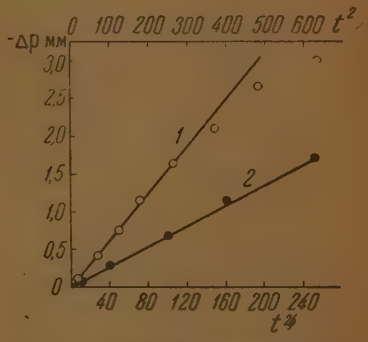


Рис. 5. Кинетика реакции K+CO. Прямые *1* и *2* соответствуют кривым *1* и *2* рис. 1. Масштаб по абсциссе для кривой *1* — снизу, для кривой *2* — сверху

стадии реакции падение давления газа, вызванное химическим превращением, удовлетворительно описывается формулой:

$$-\Delta p = at^n, \qquad (1)$$

здесь $-\Delta p$ — падение давления CO, t — время реакции, a и n — величины, постоянные для данных условий проведения опыта.

На рис. 5 две прямые, построенные в координатах $-\Delta p$ и t^n, показывают, что формула (1) удовлетворительно описывает падение давления газа со временем до значительных глубин превращения.

В работе Ерофеева [10] показано, что значение n в уравнении (1) для различных топохимических реакций может изменяться в более или менее широких пределах в зависимости от того, на каких структурных элементах кристаллов преимущественно развивается химический процесс.

В данной работе мы установили, что в зависимости от условий проведения опыта значение n закономерно изменялось. Максимальное его значение не превышало 3, а минимальное — равно 1,4.

Эта закономерность также указывает на топохимический характер реакции.

Механизм реакции калия с окисью углерода можно представить в виде следующей схемы:

$$CO \longrightarrow CO_{адс},$$

$$2K + CO_{адс} + CO \xrightarrow{K_1} (COK)_2 \qquad (I)$$

$$(COK)_2 \xrightarrow{K_2} 2K + 2CO. \qquad (II)$$

Для объяснения обнаруженных нами при исследовании кинетики реакции фактов мы предполагали, во-первых, что количество газа, адсорбированного при наших условиях опыта, пропорционально его давлению:

$$[CO_{адс}] = zp. \qquad (2)$$

Во-вторых, предполагается также, что только небольшая часть поверхности калия занята адсорбированными молекулами газа, и образование $(COK)_2$ имеет место при соударении молекулы CO из объема с адсорбированной на металле.

Скорость реакции (I) поэтому должна быть пропорциональна квадрату давления окиси углерода, что мы всегда наблюдали на опыте

$$w_1 = k_1 p^2. \qquad (3)$$

Образовавшееся соединение $(COK)_2$ в дальнейшем, возможно, претерпевает полимеризацию, что, однако, не отражается на результатах измерения скорости падения давления CO.

Как показывает уравнение реакции (II), промежуточное соединение $(COK)_2$ может диссоциировать на исходные продукты. Скорость обратной реакции (II) выражается равенством:

$$w_2 = k_2. \qquad (4)$$

Тогда скорость суммарного процесса будет равна

$$w_3 = w_1 - w_2 = k_1 p^2 - k_2. \qquad (5)$$

Учитывая экспоненциальную зависимость констант скорости от температуры, уравнение (5) можно переписать следующим образом:

$$w_3 = z_1 p^2 e^{-E_1/RT} - z_2 e^{-E_2/RT}. \qquad (6)$$

Уравнение (6) замечательно тем, что с его помощью мы можем определить энергию активации прямой (I) и обратной (II) реакций.

При низких температурах второй член уравнения (6) мал и им можно пренебречь.

Тогда

$$w_3 = w_1 = z_1 p^2 e^{-E_1/RT}. \qquad (7)$$

Так как по условию $w = \frac{\text{const}}{\tau}$, то, построив прямые в координатах $\lg \tau$ и $1/T$ (рис. 6), мы из их наклона определили энергию активации прямой реакции

$$E_1 = 7000 \text{ кал/моль}. \qquad (8)$$

С ростом температуры все больше и больше сказывается второй член уравнения (6), пока скорость w_3 при некоторой температуре $T_{кр}$ не станет близкой к нулю. В этом случае мы имеем:

$$z_1 p^2 e^{-E_1/RT_{кр}} - z_2 e^{-E_2/RT_{кр}} = 0, \qquad (9)$$

или

$$p^2 = \frac{z_2}{z_1} e^{-\frac{E_2 - E_1}{RT_{кр}}}. \qquad (10)$$

Здесь давление газа отвечает критической температуре.

По данным рис. 3 мы построили прямую в координатах $\lg p$ и $1/T_{кр}$ (рис. 7), из наклона которой вычислили разность энергии активации прямой и обратной реакций

$$E_2 - E_1 = 11\,800 \text{ кал/моль}. \quad (11)$$

Решая систему уравнений (8) и (11), находим энергию активации обратной реакции (II)

$$E_2 = 18\,800 \text{ кал/моль}. \quad (12)$$

В определенной области изменения температур прямая и обратная реакции конкурируют между собой. Значительная разница в энергиях

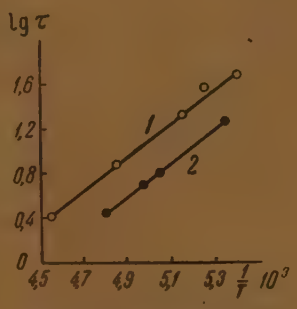


Рис. 6. Зависимость периода индукции от температуры в координатах lg τ и 1/T. Кривая 1 снята при $p_{CO} = 3$ мм, кривая 2 — при $p_{CO} = 5$ мм

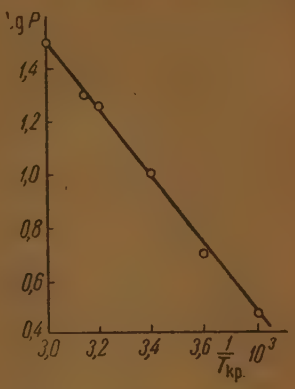


Рис. 7. Зависимость критической температуры от давления в координатах lg p и $1/T_{кр}$

активации этих процессов служит причиной большого отрицательного коэффициента суммарной скорости реакции калия с окисью углерода. Вычисленное из периодов индукции значение этого коэффициента колеблется между 2 и 2,5.

Выводы

1. Установлено, что реакция калия с окисью углерода является топохимической.

2. Показано, что период индукции этой реакции закономерно уменьшается при повышении давления газа.

3. Из температурной зависимости периодов индукции вычислена энергия активации прямого процесса E_1.

4. Обнаружено существование критической температуры для реакции K + CO. Из зависимости критической температуры от давления вычислена разность $E_2 - E_1$, что позволило определить энергию активации обратной реакции E_2.

Горьковский гос. университет
Научно-исследовательский институт химии
Горький

Поступила
25.II.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Liebig, Ann., 11, 182, 1834.
2. B. C. Brodie, ibid., 113, 358, 1860.
3. J. Lerch, ibid., 124, 20, 1862.
4. R. Nietzki u. Th. Benckieser, Ber., 18, 499, 1883, 1885.
5. A. Joannis, C. R., 116, 1518; 158, 874.
6. Л. И. Авраменко, М. И. Гербер, М. Б. Нейман и В. А. Шушунов, Журн. физ. хим., 20, 1347, 1946.
7. М. Б. Нейман и В. А. Шушунов, Журн. физ. хим., 22, 145, 161, 1948.
8. Ю. В. Карякин. Чистые химические реактивы, ГОНТИ, стр. 522, 1947.
9. В. А. Шушунов и А. П. Ауров, Журн. физ. хим., 23, 1197, 1949.
10. Б. В. Ерофеев, Журн. физ. хим., 9, 828, 1937.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК К ГАЗОВОЙ ФАЗЕ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ КАЛИЯ С ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

В. А. Шушунов

Как было установлено нами ранее [1], реакция калия с окисью углерода является топохимической и протекает с большой скоростью даже при температуре порядка —100° С.

В области более высоких температур мы обнаружили отрицательный термический коэффициент скорости этой реакции.

Далее мы установили, что если к СО добавлено несколько процентов кислорода, то медленно идущая реакция сильно ускоряется. Добавки некоторых других химических соединений, наоборот, действуют на эту реакцию угнетающим образом.

Данная работа посвящена исследованию влияния примесей к газовой фазе на скорость реакции калия с окисью углерода.

Методика эксперимента

а) Для проведения реакции мы пользовались химически чистым калием (для исследовательских целей) и окисью углерода, полученной термическим разложением щавелевокислого калия [2].

Водород был получен при растворении алюминия в концентрированном растворе едкой щелочи. Использованный нами для этой цели прибор позволял получать газ без примеси кислорода.

Кислород мы получали, пользуясь реакцией термического распада $KMnO_4$.

Все три газа — водород, кислород и окись углерода — очищались от паров воды при медленном пропускании их через две последовательные соединенные ловушки, охлаждаемые жидким воздухом. Окись углерода при этой операции очищалась также от примеси CO_2.

б) Для проведения опытов мы использовали установку, описанную в предыдущей нашей работе [1]. Смешение газов производилось в специальном резервуаре за сутки до проведения соответствующих опытов.

Результаты и обсуждение эксперимента

Примеси к газовой фазе могут сказываться на скорости реакции калия с окисью углерода самым различным образом.

Индиферентные газы, например водород или азот, не должны изменять скорость реакции K + CO.

Примеси типа этилацетата или других сложных эфиров в известной степени реакциеспособны по отношению к щелочным и щелочноземельным металлам. Подобные химические соединения часто служат катализаторами при реакции некоторых сплавов с галоидалкилами, например при синтезе ртутноорганических соединений из амальгамы натрия и галоидзамещенных.

Наконец, добавки весьма реакциеспособных газов (кислорода, хлора и др.) должны в сильной степени изменить скорость нашей реакции.

В какой степени эксперимент подтвердил изложенные выше предположения, видно из результатов проведенных нами опытов.

Влияние добавок водорода на скорость реакций

Многократные опыты показали, что добавки водорода до 50 объемн. % от количества СО совершенно не отражаются на величине периода индук-

ции и только незначительно замедляют реакцию в дальнейшем. Это понижение скорости реакции обусловлено падением концентрации окиси углерода в смеси газов вблизи поверхности металла.

Влияние примесей этилацетата на скорость реакции K+CO

Предполагали, что добавки этилацетата к окиси углерода будут ускорять реакцию. В действительности же оказалось, что добавки $CH_3COOC_2H_5$ в количестве 5—6 объемн. % понижают скорость реакции в 50—100 раз. Такое действие этилацетата, вероятно, объясняется образованием плотной пленки из продукта реакции калия с $CH_3COOC_2H_5$, которая чрезвычайно сильно затрудняет молекулам CO доступ к поверхности калия.

Ускорение реакции добавками кислорода

При окислении калия сухим кислородом на поверхности металла не образуется плотной окисной пленки, как это имеет место при окислении других металлов [4]. Основываясь на этом факте, мы считали, что добавки кислорода не будут замедлять реакцию образования $(COK)_x$.

В процессе выполнения эксперимента мы обнаружили следующее чрезвычайно интересное явление. При температуре ниже критической сравнительно небольшие примеси кислорода заметно ускоряют реакцию калия с окисью углерода. Скорость этой реакции растет с концентрацией кислорода в смеси.

Рис. 1 хорошо иллюстрирует сказанное. Из рисунка видно также, что с ростом концентрации кислорода в смеси изменяется характер кинетических кривых. Так, например, для реакции калия с окисью углерода, содержащей 5% кислорода, кинетическая кривая не имеет формы S-образной кривой.

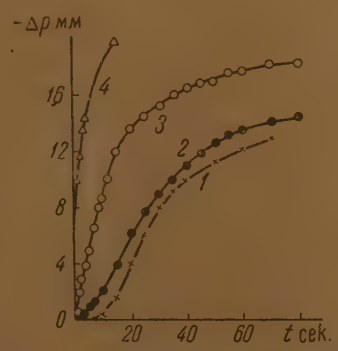


Рис. 1. Кинетика реакции калия с окисью углерода. Кривая *1* снята для реакции калия с чистой окисью углерода; кривые *2*, *3* и *4* сняты для той же реакции с добавками 1; 5 и 10% объемн. кислорода. $P = 20$ мм Hg, $T = 30°C$

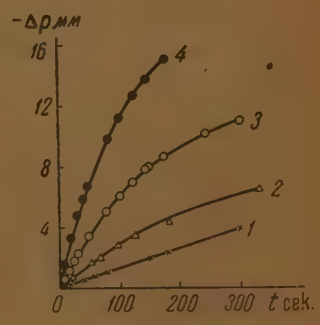


Рис. 2. Кинетика реакции калия с окисью углерода при температуре выше критической. Кривые *1*, *2*, *3* и *4* сняты для реакции с добавками 1; 3; 5 и 10% объемн. кислорода. $P = 20$ мм Hg, $T = 60°$ C

Добавки кислорода инициируют реакцию также при температуре выше критической. На рис. 2 построено несколько кинетических кривых, снятых для реакции калия с окисью углерода, содержащей различные концентрации кислорода.

Из рисунка видно, что в начальный момент контакта газа с металлом реакция протекает с постоянной скоростью, причем последняя растет с концентрацией кислорода в смеси.

На рис. 3 построены прямые, выражающие зависимость начальной скорости от концентрации кислорода.

Следует особо отметить, что в данном случае, так же как и для реакции с чистой окисью углерода [1], скорость образования $(COK)_x$ имеет отрицательный температурный коэффициент, равный двум, независимо от содержания кислорода в смеси.

Ускорение реакции калия с окисью углерода добавками кислорода может быть объяснено следующим образом.

Кислород весьма энергично взаимодействует с калием. В результате этой реакции поверхность металла становится неровной, что, во-первых,

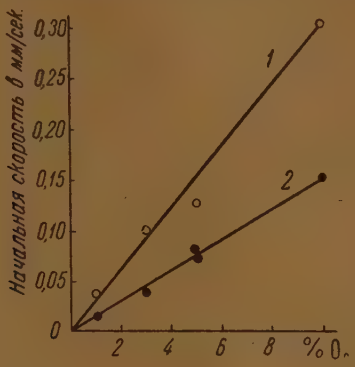


Рис. 3. Зависимость начальной скорости реакции от содержания кислорода в смеси. Кривая *1* снята при 50°С, кривая *2* — при 60°С. $P = 20$ мм. Hg

ведет к повышенной адсорбционной способности калия, а, во-вторых, согласно Странскому [5]—к понижению работы вырывания атома из кристаллической решетки.

Оба эти фактора облегчают течение основной реакции на гранях кристалла, что, в свою очередь, отражается на характере кинетических кривых.

С ростом концентрации кислорода в смеси увеличивается удельная скорость реакции на гранях кристалла. Это сопровождается выпрямлением начальных участков S-образных кинетических кривых. Начиная с некоторого определенного содержания кислорода в смеси, реакция протекает преимущественно на гранях; в этом случае нельзя обнаружить самоускорения процесса. Число активных центров на металле при этом считается неизменным в начальной стадии процесса, что весьма возможно.

Инициирующее действие кислорода в реакции калия с окисью углерода выше критической температуры объясняется повышенной адсорбционной способностью неровной поверхности граней кристаллов. Повышенная концентрация адсорбированного газа равноценна более высокому давлению окиси углерода.

Ранее было установлено [1], что более высокому давлению окиси углерода соответствует более высокое значение критической температуры. Добавки кислорода, таким образом, повышают критическую температуру реакции.

Весьма интересно, что отрицательные температурные коэффициенты скоростей реакции калия с чистой окисью углерода и с добавками кислорода по своему численному значению одинаковы.

Выводы

1. Установлено, что при температуре ниже критической примеси кислорода заметно ускоряют реакцию калия с окисью углерода.

2. При температуре выше критической добавки кислорода инициируют реакцию, которая протекает в начальный момент с постоянной скоростью.

Наблюдается линейная зависимость скорости реакции от концентрации кислорода.

3. Установлено, что инициированная кислородом реакция имеет отрицательный температурный коэффициент скорости.

4. Обнаружено, что период индукции изученной реакции не зависит от добавок водорода к CO, но очень сильно увеличивается с концентрацией паров этилацетата в смеси.

Горьковский гос. университет
Научно-исследовательский
институт химии
Горький

Поступила
25.II.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Шушунов, Журн. физ. хим., **23**, 1338, 1949
2. Ю. В. Карякин, Чистые химические реактивы, ГОНТИ, 1947.
3. В. А. Шушунов и А. П. Ауров, Журн. физ. хим., **23**, 1197, 1949.
4. В. А. Шушунов, Учен. зап. Горьк. гос. унив., **15**, 211, 1948.
5. И. Н. Странский и Р. Каишев, Усп. физ. наук, **21**, 408, 1939.

ТУШЕНИЕ КИСЛОРОДОМ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ АНТРАХИНОНА В ПАРООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ. I

А. В. Карякин

Тушение кислородом флуоресценции некоторых ароматических соединений и красителей изучалось и ранее в растворенном, газообразном и адсорбированном состояниях [1].

Было отмечено, что из всех постоянных газов только кислород вызывает исключительно сильное и обратимое тушение, в меньшей степени действует окись азота. Для изучения тушения флуоресценции использовались единичные соединения разнородной структуры, причем было установлено, что, в то время как флуоресценция одних соединений испытывает сильное тушение, флуоресценция других, сходных по строению, практически не тушится.

Такая избирательность тушения кислородом флуоресценции ароматических соединений и красителей представляет значительный принципиальный интерес и должна отражаться на кинетике реакции этих соединений с кислородом.

А. Н. Теренин впервые обратил внимание на то, что отсутствие тушащего действия кислорода связано с некоторым «критическим» положением электронного уровня возбуждаемой светом молекулы, причем тушение резко исчезает, когда электронный уровень расположен ниже определенной энергетической величины, примерно в 2,5 eV (что соответствует длине волны 500 mμ) [2].

В настоящей работе мы попытались проверить это положение.

Для внесения ясности в вопрос о том, какие структурные детали строения молекулы ответственны за тушение ее флуоресценции кислородом, нами были исследованы антрахинон и 24 его производных в парообразном состоянии в условиях высокого вакуума.

В антрахинон вводились главным образом следующие замещающие группы —O—H и —N—H_2, которые изменялись как по положению, так и по числу их.

Выбор антрахинона и его производных диктовался рядом их свойств:

1) эти соединения легко сублимируют в вакууме без разложения;

2) они имеют спектры испускания в видимой области спектра;

3) антрахинон и его производные являются продуктами окисления антрацена и его производных, поэтому они должны менее активно вступать в химическую реакцию с молекулой O_2;

4) выбранные нами соединения являются промежуточными между полициклическими углеводородами и типичными красителями.

Флуоресценция всех исследованных нами соединений до сих пор вообще не была обнаружена. Это обстоятельство не случайно, так как флуоресценцию изучали главным образом в растворах, а антрахинон и его производные в растворах в видимой области спектра не флуоресцируют, за исключением антранола [3].

Методика

Исследование флуоресценции паров антрахинона и его производных производилось нами в кварцевом сосудике, изображенном на рис. 1. Кварцевый сосудик

имеет внутренний сухой затвор, который передвигается с помощью упругой гофрированной металлической трубки (сильфона), допускающей сжатие и растяжение. Кварцевый сосудик вместе с сильфоном приключался к обычной высоковакуумной установке.

Во время исследования флуоресценции в парообразном состоянии кварцевый сосудик помещался в печь, в которой имелись отверстия для входа возбуждающего ультрафиолетового света и наблюдения флуоресценции (рис. 2). Печь нагревалась до 300—350°C и при этой температуре выдерживалась в течение получаса при открытом затворе под откачкой для обезгаживания сосудика, причем вторая (малая) печь, нагревающая отросток сосудика, который содержит исследуемое вещество, держится при комнатной температуре. После закрытия затвора нагревается малая печь до температуры, более низкой, чем в основной печи, при которой создается упругость пара вещества, достаточная для наблюдения флуоресценции.

Рис. 1. Кварцевый сосудик с затвором

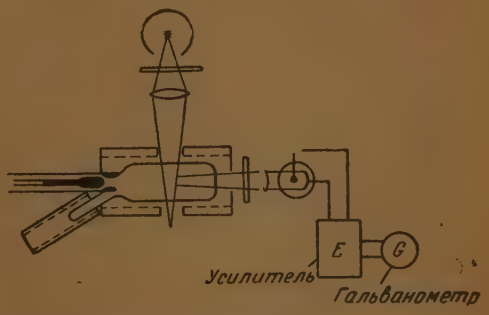


Рис. 2. Оптическая схема для исследования флуоресценции парообразных веществ

Давление пара при температуре, дающей флуоресценцию, известно только для антрахинона, для которого оно составляет 103 мм при 285°C [4]. Можно предполагать, что и для производных антрахинона давление пара будет того же порядка.

Тушение флуоресценции паров вещества производилось впуском определенного давления кислорода в установку при небольшом открывании затвора.

Источником ультрафиолетового света, возбуждающего флуоресценцию, служила ртутно-кварцевая лампа сверхвысокого давления СВДШ-250 при силе тока в 4 А и напряжении 70 V.

Излучение лампы фильтровалось через черный светофильтр ФС-2 с максимумом пропускания в области 360 mμ или через интерференционный фильтр с максимумом пропускания в области 465 mμ. Для сглаживания колебаний напряжения сети, питающей лампу, применялись барретеры; кроме того, во время измерений контролировалось постоянство интенсивности близкого ультрафиолетового света в области 360 mμ. Для этой цели часть ультрафиолетового света, прошедшего через светофильтр, направлялась на тонкий флуоресцирующий экранчик, интенсивность флуоресценции которого измерялась селеновым фотоэлементом.

Как показано на рис. 2, ультрафиолетовый свет фокусируется на сосудик кварцевым конденсором и вызывает флуоресценцию вещества, находящегося в парообразном состоянии. Свет флуоресценции фильтруется через светофильтр для удаления рассеянного ультрафиолетового света, а потом собирается стеклянной линзой и фокусируется на сурьмяно-цезиевый газонаполненный фотоэлемент (начало разряда при 180 V, при 120 V $300\frac{\mu A}{lm}$), приключенный к усилителю при интегральных измерениях интенсивности флуоресценции.

При спектральных измерениях свет флуоресценции фокусируется на щель монохроматора ИЛ-6 со стеклянной оптикой со светосилой 1 : 5 и по выходе из него падает же на фотоэлемент, приключенный к усилителю.

Качественные опыты по тушению флуоресценции кислородом

Прежде всего нами было установлено, что антрахинон и его производные обладают в парообразном состоянии в вакуумных условиях видимой флуоресценцией.

Из 25 соединений, исследованных нами, только для 10 соединений флуоресценция в парообразном состоянии либо не тушится практически вовсе, либо же тушится обратимо, т. е. при удалении кислорода первоначальная интенсивность флуоресценции полностью восстанавливается. Для всех остальных соединений наблюдается необратимое тушение, так как при напускании кислорода в пары протекает темновая химическая реакция веществ с кислородом (табл. 1).

Поэтому для этих веществ, испытывающих темновую реакцию окисления, не удалось установить факт наличия или отсутствия тушения их флуоресценции кислородом, а также провести измерения тушения флуоресценции. Однако для этих же соединений можно было установить отношение их флуоресценции к кислороду и провести измерение тушения в адсорбированном состоянии при комнатной температуре, как и для всех остальных соединений.

К соединениям, флуоресценция которых не испытывает тушения кислородом в парообразном состоянии, относятся: 1,4-диоксиантрахинон (хинизарин); 1,5-диоксиантрахинон; 1, 2, 5, 8-тетраоксиантрахинон (хинализарин) и 1, 8-диаминоантрахинон, а к соединениям, флуоресценция которых обратимо тушится кислородом, относятся: антрахинон, антранол, антрон, β-аминоантрахинон, β-метилантрахинон, β-этилантрахинон и β-хлорантрахинон.

Обращает на себя внимание тот факт, что сильное тушение флуоресценции кислородом происходит у антрахинона и его полувосстановленной формы (антрона и антранола), а также его β-производных, а полное отсутствие тушения наблюдается у производных антрахинона, имеющих несколько заместителей, причем один заместитель обязательно находится в α-положении.

Следовательно, напрашивается вывод, что тушение флуоресценции избирательным образом зависит от положения заместителя, а также их числа.

Тушение флуоресценции и длинноволновый максимум поглощения

Для объяснения такого избирательного тушения можно попытаться связать это явление с положением электронного уровня, как это предположил А. Н. Теренин [2]. В качестве ориентировочной меры последнего мы сперва взяли положение максимума спектра поглощения, хотя известно, что электронный уровень соответствует меньшей частоте, а именно лежит симметрично (равен полусумме) между максимумами поглощения и испускания.

Так как литературные данные малочисленны и разноречивы, нами были промерены спектры поглощения спиртовых растворов антрахинона и 13 его производных при концентрациях 10^{-4} моля на 1 л. Выбор 14 соединений из 25, указанных в табл 1, диктовался рядом причин, в числе которых основную роль играли структурные особенности, положение и количество заместителей, интенсивность флуоресценции и ее отношение к тушению кислородом. В дальнейшем все количественные измерения приводились именно для этих 14 соединений.

Спектры поглощения были промерены от 230 до 850 mμ с помощью кварцевого спектрофотометра Бекмана. Спектры поглощения антрахинона и его производных здесь не приводятся, но даны положения основных длинноволновых максимумов в сводной табл. 2.

Таблица 1

Тушение кислородом флуоресценции производных антрахинона в парообразном и адсорбированном состоянии

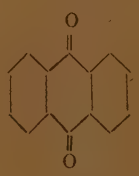
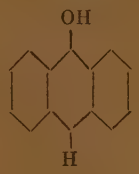
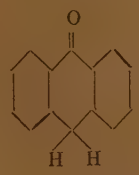
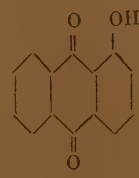
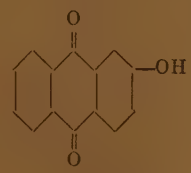
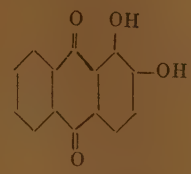
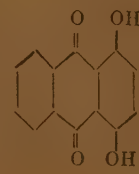
№ по пор.	Наименование соединения	Структурная формула	Темпер. плавл.	Темпер. кип.	Тушение O₂ в парах	Тушение O₂ в адс.
1	2	3	4	5	6	7
1	Антрахинон		284—285°	382°	сильная	сильная
2	Антранол		163—170°	—	сильная	сильная
3	Антрон		155°	—	сильная	сильная
4	α-Оксиантрахинон		190—193°	возгоняется	терм. реакция	нет
5	β-Оксиантрахинон		302—306°	возгоняется	терм. реакция	сильная
6	1, 2-Диоксиантрахинон (ализарин)		289°	430°	терм. реакция	нет
7	1, 4-Диоксиантрахинон (хинизарин)		194—200°	возгоняется	нет	нет

Таблица 1 (продолжение)

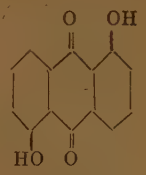
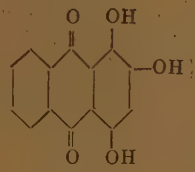
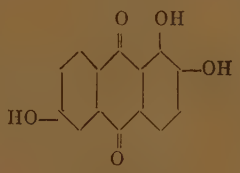
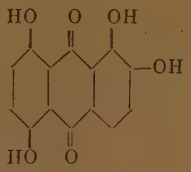
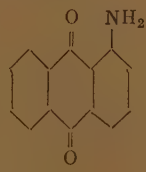
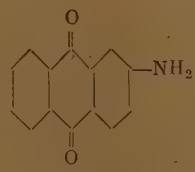
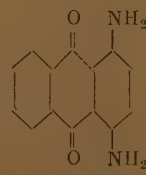
№ по пор.	Наименование соединения	Структурная формула	Темпер. плавл.	Темпер. кип.	Тушение O_2 в парах	Тушение O_2 в адс.
1	2	3	4	5	6	7
8	1,5-Диоксиантрахинон		275—280°	возгоняется	нет	нет
9	1, 2, 4-Триоксиантрахинон (пурпурин)		256—257°	возгоняется	терм. реакция	нет
10	1, 2, 6-Триоксиантрахинон (флавопурпурин)		360°	459°	терм. реакция	нет
11	1, 2, 5, 8-Тетраоксиантрахинон (хинализарин)		>275°	возгоняется	нет	нет
12	α-Аминоантрахинон		241—256°	возгоняется	терм. реакция	нет
13	β-Аминоантрахинон		302°	возгоняется	сильная	сильная
14	1,4-Диаминоантрахинон		268°	—	терм. реакция	нет

Таблица 1 (продолжение)

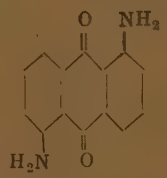
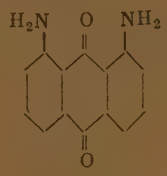
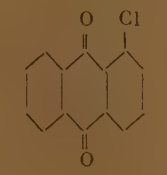
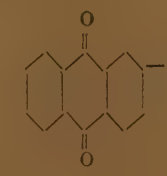
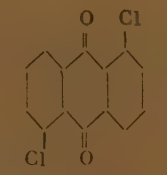
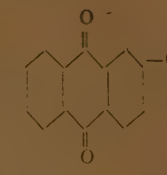
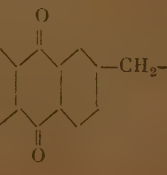
№ по пор.	Наименование соединения	Структурная формула	Темпер. плавл.	Темпер. кип.	Тушение O_2 в парах	Тушение O_2 в адс.
1	2	3	4	5	6	7
15	1,5-Диамино-антрахинон		319°	возгоняется	терм. реакция	нет
16	1,8-Диамино-антрахинон		262°	—	нет	нет
17	α-Хлорантрахинон		162°	—	терм. реакция	сильная
18	β-Хлорантрахинон		208—210°	—	сильная	сильная
19	1,5-Дихлорантрахинон		232—245°	—	терм. реакция	сильная
20	β-Метилантрахинон		176—177°	возгоняется	сильная	сильная
21	β-Этилантрахинон		108°	возгоняется	сильная	сильная

Таблица 1 (продолжение)

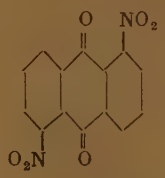
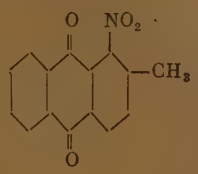
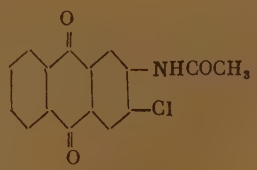
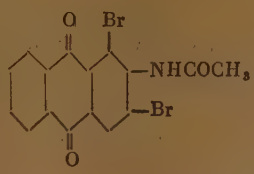
№ по пор.	Наименование соединения	Структурная формула	Темпер. плавл.	Темпер. кип.	Тушение O_2 в парах	Тушение O_2 в адс.
1	2	3	4	5	6	7
22	1,5-Динитроантрахинон		>360°	возгоняется	терм. реакция	сильная
23	1-Нитро-2-метилантрахинон		196—198°	—	терм. реакция	сильная
24	2-Ацетоамино-3-хлорантрахинон		~300°	—	терм. реакция	сильная
25	1,3-Дибром-2-ацетоаминоантрахинон		~300°	—	терм. реакция	сильная

Таблица 2

Положение основного длинноволнового максимума спектра поглощения

№ по пор.	Наименование соединения	Максимум спектра флуоресценции в mμ	Тушение кислородом
11	Антрахинон	325	сильн.
12	Антрон	310	сильн.
13	Антранол	330	сильн.
14	β-Оксиантрахинон	375	терм. реакц.
15	β-Аминоантрахинон	450	сильн.
6	β-Метилантрахинон	340	сильн.
7	α-Оксиантрахинон	410	терм. реакц.
8	α-Аминоантрахинон	480	» »
9	1,4-Диоксиантрахинон (хинизарин)	480	нет
0	1,5-Диоксиантрахинон	430	нет
1	1, 2, 4-Триоксиантрахинон (пурпурин)	480	терм. реакц.
2	1, 2, 5, 8-Тетраоксиантрахинон (хинализарин)	490	нет
3	1,5-Диаминоантрахинон	490	терм. реакц.
4	1,8-Диаминоантрахинон	505	нет

Если за ориентировочное положение электронного уровня принять положение максимума полосы поглощения, то для веществ, максимумы которых лежат у длин волн короче приблизительно 500 mμ, тушение должно было бы иметь место. Однако это не оправдывается. Табл. 2 дает только ориентировочные указания о существовании критической длины волны для появления тушения флуоресценции кислородом, а именно: производные антрахинона, имеющие максимум поглощения с длиной волны короче или равной 375 mμ, испытывают тушение флуоресценции, а с длиной волны, длиннее 410 mμ не испытывают его вовсе.

Однако остается непонятным факт тушения флуоресценции у β-аминоантрахинона, имеющего максимум поглощения у 450 mμ. Если же за критическую границу принять максимум поглощения 450 mμ, то тогда будет непонятным отсутствие тушения флуоресценции у 1,5-диоксиантрахинона.

В качестве другого способа оценки положения электронного уровня нами было взято положение максимума спектра флуоресценции. Для этого нами были промерены спектры флуоресценции тех же 14 соединений в парообразном состоянии на указанной выше спектрофотометрической установке. Спектры флуоресценции паров антрахинона и его производных представляют собой сравнительно широкие полосы.

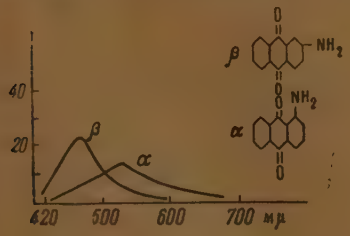


Рис. 3. Спектр флуоресценции паров β- и α-аминоантрахинона

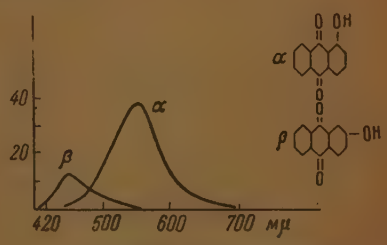


Рис. 4. Спектр флуоресценции паров β- и α-оксиантрахинона

Для иллюстрации на рис. 3 и 4 приводятся спектры флуоресценции паров α- и β-аминоантрахинона и α- и β-оксиантрахинона; α- и β-производные отличаются максимумами спектров флуоресценции, а именно: для β-производных максимумы находятся в синей части спектра, а для α-производных — в желтой и красной частях. Для производных антрахинона, испытывающих обратимое тушение флуоресценции кислородом, введение последнего уменьшает интенсивность флуоресценции по всему спектру без изменения положения максимума. Положения максимумов полос флуоресценции приведены в табл. 3.

Из данных табл. 3 следует, что флуоресценция антрахинона и его производных в парообразном состоянии тушится для тех веществ, которые имеют максимум флуоресценции в интервале длин волн от 450 до 480 mμ, и не тушится для тех веществ, которые имеют максимумы флуоресценции в интервале длин волн от 530 до 560 mμ, причем здесь нет никаких исключений из подмеченного правила, как это было при разборе максимумов поглощения. Отсюда следует, что положение максимума флуоресценции значительно лучше согласуется с представлением о критическом положении электронного уровня, с которого тушение кислородом прекращается.

Таким образом, высказанная А. Н. Терениным гипотеза о наличии критического положения электронного уровня возбуждения подтверждается для антрахинона и его производных в парообразном состоянии, если за характерное положение электронного уровня брать положения их максимума флуоресценции.

Таблица 3

Положение максимума спектра флуоресценции в парообразном состоянии *

№ по пор.	Наименование соединения	Максим. спектра флуоресценции в mμ	Тушение кислородом
1	Антрахинон	480	сильн.
2	Антрон	450	сильн.
3	Антранол	450	сильн.
4	β-Оксиантрахинон	450	терм. реакц.
5	β-Аминоантрахинон	470	сильн.
6	β-Метилантрахинон	480	сильн.
7	α-Оксиантрахинон	550	терм. реакц.
8	α-Аминоантрахинон	530	терм. реакц.
9	1,4-Диоксиантрахинон (хинизарин)	550	нет
10	1,5-Диоксиантрахинон	560	нет
11	1, 2, 4-Триоксиантрахинон (пурпурин)	560	терм. реакц.
12	1, 2, 5, 8-Тетраоксиантрахинон (хинализарин)	550	нет
13	1,5-Диаминоантрахинон	550	терм. реакц.
14	1,8-Диаминоантрахинон	550	нет

* Спектры флуоресценции не были исправлены на чувствительность фотоэлементов, так как соответствующий пересчет изменяет кривые и их максимумы незначительно.

Если же брать полусумму максимума полосы поглощения и максимума испускания для еще более точного определения положения электронного уровня, то такая закономерность не соблюдается. Возможно, что это происходит из-за того, что максимум полосы поглощения определен для растворов, а максимум спектров испускания — для паров, и, кроме того, последний немного искажен кривой чувствительности фотоэлемента.

Особо замечателен также тот факт, что такие детали структуры молекулы, как положение заместителя в ней, влияющее на положение максимума спектра флуоресценции, одновременно существенно определяют и процесс тушения кислородом; так, например, производные антрахинона, имеющие группы OH, NH_2 и CH_3 в β-положении и обладающие максимумом флуоресценции короче 500 mμ, испытывают сильное тушение, если же заместитель находится в α-положении или имеется несколько заместителей, то максимум флуоресценции расположен у длин волн, превышающих 530 mμ, и эти производные не испытывают тушения вовсе.

Измерения тушения флуоресценции и средняя длительность возбужденного состояния

Измерения тушения флуоресценции кислородом были проведены для 4 соединений в парообразном состоянии: для антрахинона, антрона, β-аминоантрахинона и β-метилантрахинона. Выбор этих соединений диктовался отсутствием у них темновой термической реакции с кислородом и наличием обратимого тушения флуоресценции. Измерения производились при последовательном увеличении и обратном уменьшении давления кислорода.

При измерении тушения флуоресценции паров антрона или антранола *, β-аминоантрахинона и β-метилантрахинона (рис. 5, 6, 7) получаются монотонные нормальные прямые тушения, измеряемые отношением I_0/I_p, где I_0 — исходная интенсивность флуоресценции паров вещества без

* Антранол переходит в антрон при нагревании.

кислорода, а I_p — интенсивность флуоресценции при определенном давлении кислорода, или гиперболические кривые для падения интенсивности на всем интервале измерения давления кислорода, в соответствии с результатами для других органических соединений [1].

На основании измерений тушения флуоресценции в парообразном состоянии, как известно, можно вычислить среднюю длительность возбужден-

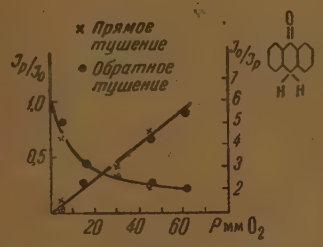


Рис. 5. Тушение флуоресценции паров антрона

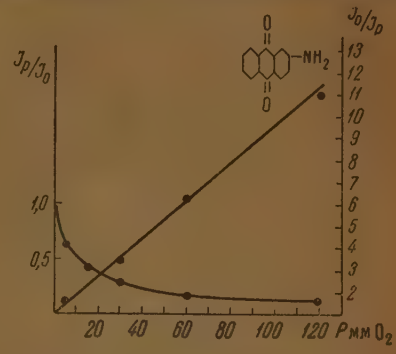


Рис. 6. Тушение флуоресценции паров β-аминоантрахинона

ного состояния τ при определенных допущениях об эффективности тушащего столкновения и радиусах сталкивающихся частиц.

Теория тушения флуоресценции в газах разработана давно на основе газокинетической теории [5].

Действительно, кинетическое рассмотрение тушения флуоресценции в парах дает следующую зависимость между величиной тушения, измеряемой отношением I_0/I_p, и числом тушащих газокинетических столкновений, испытываемых возбужденной молекулой за время ее существования τ:

$$\frac{I_0}{I_p} = 1 + qA\sigma^2\tau p, \qquad (1)$$

где q — эффективность или выход тушащих столкновений, σ — сумма радиусов сталкивающихся частиц (возбужденной молекулы и молекулы тушащего газа), τ — средняя длительность возбужденного состояния, p — давление газа в миллиметрах ртутного столба, A — постоянная, равная $\sqrt{\frac{2\pi N}{kT}\cdot\frac{m_1+m_2}{m_1 m_2}}\cdot 2666{,}6$, где N — число Лошмидта, T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана, m_1 и m_2 — массы сталкивающихся частиц.

Уравнение (1) есть уравнение прямой линии с угловым коэффициентом:

$$\alpha = qA\sigma^2\tau. \qquad (2)$$

Б. С. Непорент в нашей лаборатории дополнил и развил кинетическую теорию столкновений возбужденной молекулы с молекулами посторонних газов, введя дополнительно процесс стабилизации, т. е. отдачи возбужденной молекулой части колебательной энергии, и процесс химической реакции с молекулой постороннего газа [6].

Эффект стабилизации при столкновениях с молекулами кислорода для нетушащихся производных антрахинона не наблюдался, так как возбуждение ртутной линией 366 mμ, как правило, не создавало высоких колебательных состояний возбужденной молекулы.

При тушении кислородом в тех случаях, когда он сильно ослабляет интенсивность флуоресценции, можно с уверенностью положить эффективность столкновений q равной единице, т. е. принять, что каждое столкновение, испытываемое возбужденной молекулой за время τ, является тушащим. Экспериментальное доказательство этого положения для паров анилина было дано в нашей лаборатории А. Т. Вартаняном [7].

Следовательно, если известны радиусы сталкивающихся молекул, то, принимая $q=1$, можно из наклона прямой тушения, т. е. из углового коэффициента, равного в данном случае $A\sigma^2\tau$, вычислить среднюю длительность возбужденного состояния τ.

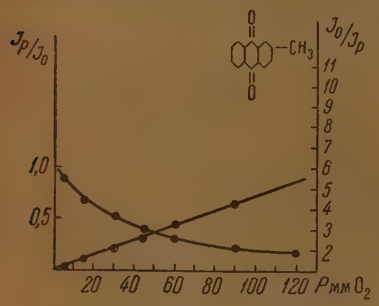


Рис. 7. Тушение флуоресценции паров β-метилантрахинона

Газокинетический радиус для молекулы кислорода нами принят равным $\sigma_1=1{,}49$ Å [8].

О величине радиуса молекулы антрахинона и его производных в литературе не имеется никаких данных. На основании данных рентгеноскопического анализа для антрацена [9], междуатомных расстояний и радиусов связанных атомов при ван-дер-ваальсовом воздействии [8, 10, 11] нами были построены структурные модели антрахинона и его производных и приблизительно рассчитаны наибольшие радиусы молекул *. Кроме того, предполагается, что возбужденная молекула имеет такой же радиус, как и нормальная. Следует заметить, что неопределенность в величине радиуса молекул есть общий недостаток расчета с помощью данной формулы.

Вычисленные таким путем средние длительности возбужденного состояния сведены в табл. 4.

Полученные для средней длительности возбужденного состояния значения имеют величину порядка 10^{-9} сек., что согласуется с обычным его значением, в частности для антрацена [12] и анилина [7].

Была сделана попытка произвести также непосредственные измерения средней длительности возбужденного состояния τ с помощью флуорометра Физического института Академии Наук СССР для антрахинона и его производных в парообразном состоянии.

Описание установки и методика измерения имеются в литературе [13].

Однако эта попытка не увенчалась успехом из-за слабой интенсивности флуоресценции. Удалось измерить среднюю длительность возбужденного состояния τ только для спиртового раствора антранола и была получена величина, равная $(7\pm1)\cdot10^{-9}$ сек., которая довольно хорошо совпадает со значением для антрона (антранола) в парообразном состоянии, полученным нами путем тушения флуоресценции кислородом в предположении, что эффективность равна единице.

Однако при тушении флуоресценции антрахинона происходит спадание интенсивности от увеличения давления кислорода не по одной гиперболической кривой, а как бы по двум пересекающимся кривым. Величина тушения, которая обычно изменяется линейно с давлением, обнаруживает здесь ту аномалию, что, как видно из рис. 8, дает для этой зависимости два прямолинейных участка. Для проверки реальности этой аномалии, которая могла быть вызвана несоответствием давления впускаемого кислорода его давлению в сосудике с паром и из-за оттеснения кислорода при малых его

* Это допущение согласуется с опытом по тушению адсорбатов, в котором молекулы явно фиксированы поверхностью адсорбента и расположены наибольшей площадью по отношению к молекуле кислорода.

Таблица 4

Средние длительности возбужденного состояния τ для парообразного состояния

№ по пор.	Наименование соединения	m_1	σ_2	σ	T	α	$A \cdot 10^{21}$	τ в сек
1	Антрахинон *							
	1-я прямая . .	208	5,15	6,64	553	$2,1 \cdot 20^{-2}$	3,589	$1,3 \cdot 10^{-9}$
	2-я прямая . .	—	—	—	—	$1,4 \cdot 10^{-1}$	—	$9,1 \cdot 10^{-9}$
2	Антрон	194	5,15	6,64	473	$9,3 \cdot 10^{-2}$	3,899	$5,4 \cdot 10^{-9}$
3	β-Метилантрахинон	222	5,54	7,03	503	$4,4 \cdot 10^{-2}$	3,864	$2,3 \cdot 10^{-9}$
4	β-Аминоантрахинон	223	5,54	6,97	553	$9,4 \cdot 10^{-2}$	3,573	$5,4 \cdot 10^{-9}$

* Для антрахинона, дающего описываемую ниже аномалию, τ нами были вычислены из первой и второй прямых при допущении, что вероятность столкновения возбужденной молекулы с кислородом равна единице и в первом и во втором случаях. Эти значения приведены в таблице. Если предположить, что вероятность тушения равна единице только в той области давления кислорода, где происходит наиболее сильное тушение и прямая тушения идет наиболее круто, то в области пологой прямой тушения можно принять вероятность тушения меньше единицы и, зная τ из второй прямой, получить эффективность тушащих столкновений q в области малых давлений.

давлениях струей пара, были приготовлены отпаянные стеклянные ампулы с антрахиноном, содержащие различного давления кислород. После сравнительного измерения интенсивности флуоресценции этих ампул оказалось, что тушение все же сохраняет аномальный ход, т. е. укладывается в две прямые, как и в случае тушения флуоресценции в кварцевом сосудике с затвором.

В конце данной работы мы не приводим анализа всех наблюденных нами явлений, так как изучение тушения кислородом флуоресценции антрахинона и его производных развивалось дальше с использованием их адсорбатов.

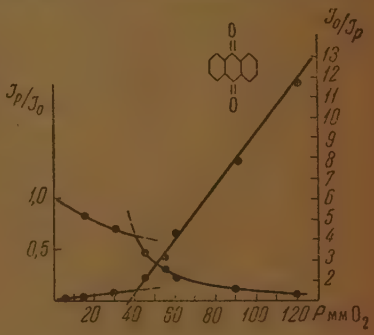


Рис. 8. Тушение флуоресценции паров антрахинона

Выводы

1. Обнаружено, что антрахинон и его 24 производных, в отличие от растворенного состояния, обладают в парообразном состоянии в вакуумных условиях интенсивной видимой флуоресценцией.

2. Для выяснения причин избирательного тушения флуоресценции кислородом мы изучили отношение к кислороду флуоресценции антрахинона и его производных.

3. В результате промеров спектров флуоресценции антрахинона и его 13 производных в парообразном состоянии с помощью фотоэлектрического метода мы установили, что флуоресценция паров антрахинона и его производных тушится только в том случае, если максимум спектров флуоресценции находится в области длин волн короче 500 mμ, и не тушится, если максимум расположен у длин волн длиннее 530 mμ. Этот факт согласуется с

предположением А. Н. Теренина о существовании «критического» положения электронного уровня, ниже которого тушения флуоресценции не происходит.

4. Произведенные нами фотоэлектрические измерения тушения кислородом для суммарного и спектрально разложенного света флуоресценции позволили вычислить средние длительности возбужденного состояния для паров антрахинона, антрона и β-аминоантрахинона в предположении, что эффективность тушения равна единице. Непосредственные измерения длительности возбужденного состояния для антранола (в растворе) подтверждают правильность этого предположения.

5. Флуоресценция антрахинона обнаруживает аномальный немонотонный ход тушения с увеличением давления кислорода: при малых давлениях кислорода происходит тушение с малой эффективностью, которое в области 40 мм переходит в сильное тушение с эффективностью, равной единице.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить глубокую благодарность акад. А. Н. Теренину, под непосредственным руководством которого проводилось это исследование.

Поступила
11.III.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. Библиографию см. в книге А. Н. Теренина, «Фотохимия красителей» гл. 7, Изд. АН СССР, 1947.
2. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, Изд. АН СССР 1947; Acta phys. chim. URSS, **18**, 210, 1943; Журн. физ. хим., **18**, 1, 1944.
3. J. Stark, W. Steubing, Phys. Z., **9**, 486, 1908.
4. O. A. Nelson, C. E. Senseman, Indust. a. Engin. Chem., **14**, 58, 1922.
5. O. Stern, M. Volmer, Z. wiss. Phot., **19**, 275, 1920.
6. Б. С. Непорент, Журн. физ. хим., **13**, 965, 1939; дисс. ГОИ, 1945; Журн. физ. хим., **21**, 1111, 1947.
7. А. Т. Вартанян, Журн. физ. хим., **12**, 308, 1938.
8. Г. Стюарт, Структура молекул, 1937.
9. Y. M. Robertson, Proc. Roy. Soc. London, **140**, 79, 1933.
10. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, Хим. связь и строение молекул, 1946.
11. В. Н. Кондратьев, Строение атомов и молекул, 1946.
12. А. А. Шишловский, ЖЭТФ, **7**, 1252, 1937.
13. М. Д. Галанин, ДАН, **57**, 888, 1947; Успехи физ. наук, **33**, 218, 1947.

ТУШЕНИЕ КИСЛОРОДОМ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ АНТРАХИНОНА В АДСОРБИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ. II

А. В. Карякин

В предыдущей работе* нами было показано, что тушение кислородом флуоресценции производных антрахинона в парообразном состоянии резко зависит от положения заместителей в молекуле, обусловливающего одновременно положение электронного уровня, участвующего в процессах поглощения и испускания света.

Однако вследствие наличия термической реакции с кислородом для паров многих производных антрахинона не удается установить наличия или отсутствия тушения флуоресценции кислородом и измерить это тушение.

Этим недостатком не обладают адсорбаты, тушение флуоресценции которых может быть исследовано при комнатной температуре.

Методика

Приготовление адсорбатов, а также исследование их флуоресценции производились в кварцевом сосудике, применявшемся для исследования флуоресценции веществ в парообразном состоянии. Силикагель, применявшийся нами для адсорбции антрахинона и его производных, предварительно очищался, главным образом от железных соединений, кипячением с крепкой серной кислотой с последующей промывкой водой и разбавленным аммиаком. После этого силикагель прогревался в муфельной печи до 450°С. Существенным отличием от предыдущих работ по флуоресценции адсорбатов является приготовление адсорбатов антрахинона и его производных, путем адсорбции их паров в вакууме а не из растворов следующим образом [1]. В отросток сосудика вносится исследуемое вещество, а на дно сосудика — силикагель, растертый до порошкообразного состояния. Сосудик с силикагелем нагревается печью до 300—350°С и при этой температуре выдерживается в течение получаса при открытом затворе под откачкой для обезгаживания. Отросток сосудика, содержащий исследуемое вещество, остается при комнатной температуре. После закрытия затвора малой печью нагревается отросток сосудика, и в обеих печах поддерживается определенная температура, при которой создается упругость пара вещества, достаточная для наблюдения флуоресценции.

При наличии флуоресценции в парах открывается затвор и охлаждается отросток сосудика, куда концентрируются излишние пары. После исчезновения флуоресценции в парах сосудик охлаждается до комнатной температуры. Адсорбированное таким образом исследуемое вещество даже при нагревании в вакууме до температуры, немного более высокой, чем при приготовлении адсорбата, остается прочно связанным поверхностью адсорбента. Охлажденные до комнатной температуры адсорбаты обнаруживают характерную для каждого соединения флуоресценцию, а ряд адсорбатов, кроме того, обнаруживает послесвечение (замедленную флуоресценцию [2]) по выключении света.

При нашей методике получения адсорбатов в них полностью исключаются адсорбированные силикагелем газы и растворитель, в отличие от адсорбатов, приготовленных путем адсорбции их из растворов [1]. Таким образом, в наших условиях адсорбированное исследуемое вещество непосредственно доступно воздействию кислорода и других тушащих газов, чего нельзя сказать об адсорбатах, полученных при адсорбции из растворов, содержащих также растворитель, удалить который трудно даже при длительном нагревании в вакууме при недостаточно высокой температуре

Как показывает опыт, спектральный состав флуоресценции адсорбатов, приготовленных путем адсорбции из паров в условиях высокого вакуума, и тушение ее кислородом мало отличаются от спектрального состава флуоресценции тех же веществ и ее тушения в парообразном состоянии.

Для исследования флуоресценции адсорбаты помещаются на дно сосудика; возбуждающий флуоресценцию ультрафиолетовый свет направляется сверху, а свет флуоресценции фокусируется на приемник при помощи сферического зеркала. Как интегральное, так и спектральное исследование тушения флуоресценции производилось теми же методами и приборами, как и в случае исследования флуоресценции веществ в парообразном состоянии.

---

* См. стр. 1348.

Качественные опыты по тушению флуоресценции адсорбатов

Как и в случае паров, нами установлено, что антрахинон и его производные обладают в адсорбированном состоянии в вакуумных условиях интенсивной видимой флуоресценцией.

При исследовании тушения флуоресценции адсорбатов кислородом выявилось, что все 25 производных антрахинона, указанные в табл. 1 предыдущей статьи, можно разделить на две группы. Первая группа — адсорбаты, имеющие спектры флуоресценции в фиолетовой и в синей частях спектра, обнаруживающие послесвечение, т. е. замедленную флуоресценцию, и обратимо тушащиеся кислородом в интервале давления от 5 до 120 мм.

К этой группе относятся: антрахинон, антранол, антрон, β-оксиантрахинон, β-аминоантрахинон, β-метилантрахинон, β-этилантрахинон, α- и β-хлорантрахиноны, 1,5-дихлорантрахинон, 1,5-динитроантрахинон, 1-нитро-2-метилантрахинон, 2-ацетоамино-3-хлорантрахинон, 1,3-дибром-2-ацетоаминоатрахинон.

Вторая группа —адсорбаты, имеющие спектры флуоресценции в желтой и красной частях спектра, не имеющие фосфоресценции в видимой части спектра и не тушащиеся практически кислородом даже при давлении в 1 атм.

К этой группе относятся: α-окисиантрахинон, α-аминоантрахинон, 1,4-диоксиантрахинон (хинизарин); 1,2-диоксиантрахинон (ализарин); 1,5-диоксиантрахинон; 1, 2, 4-триоксиантрахинон (пурпурин); 1, 2, 6-триоксиантрахинон (флавопурпурин); 1, 2, 5, 8-тетраоксиантрахинон (хинализарин); 1, 4-диаминоантрахинон; 1, 5-диаминоантрахинон; 1,8-диаминоантрахинон *.

Тушение флуоресценции и их спектры

Были промерены спектры флуоресценции антрахинона и 13 его производных указанной выше методикой. Спектральные кривые адсорбатов не приводятся, а максимумы спектров флуоресценции даны в табл. 1, в которой для сравнения приведены также максимумы спектров флуоресценции тех же веществ в парообразном состоянии.

Табл. 1 полностью подтверждает наше предположение о том, что можно пользоваться максимумом флуоресценции для характеристики положения электронного уровня с целью выявления наличия критического положения уровня, с которого тушение прекращается. Положение максимумов флуоресценции для адсорбатов, как видно из табл. 1, мало отличается от положения максимумов флуоресценции тех же соединений в парообразном состоянии.

Таким образом, и в случае адсорбатов подтверждается гипотеза А. Н. Теренина о наличии критического положения электронного уровня [2], а именно адсорбаты, имеющие максимумы флуоресценции, лежащие в пределах от 455 до 500 mμ, тушатся обратимо кислородом, если же максимум флуоресценции расположен длиннее 540 mμ, тушение флуоресценции не имеет места.

Кроме того, первый тип адсорбатов обнаруживает в видимой части спектра послесвечение, т. е. замедленную флуоресценцию с сохранением

* Попутно нами установлен интересный факт, что если адсорбаты соединений второй группы нагреть в вакууме до 100—150°С, то желтая и красная флуоресценция ослабляются в интенсивности с появлением голубой и фиолетовой флуоресценции. Голубая и фиолетовая флуоресценция тушатся обратимо кислородом. Если же температуру быстро довести до комнатной, то адсорбат принимает первоначальную интенсивность флуоресценции как в присутствии, так и в отсутствие кислорода, т. е. тушение флуоресценции не происходит. Другими словами, наличие тушения явно связано с положением максимума спектра испускания.

Таблица 1

Положение максимума спектров флуоресценции антрахинона и его производных

№ по пор.	Наименование соединения	Макс. спектра флуор. паров, mμ	Макс. спектра флуор. адс., mμ	Тушение кислородом
1	Антрахинон	480	470	сильн.
2	Антрон	450	470	сильн.
3	Антранол	450	455	сильн.
4	β-Оксиантрахинон	450	500	сильн.
5	β-Аминоантрахинон	470	480	сильн.
6	β-Метилантрахинон	480	480	сильн.
7	α-Оксиантрахинон	550	550	нет
8	α-Аминоантрахинон	530	550	нет
9	1,4-Диоксиантрахинон (хинизарин)	550	550	нет
10	1,5-Диоксиантрахинон	560	550	нет
11	1, 2, 4-Триоксиантрахинон (пурпурин)	560	555	нет
12	1, 2, 5, 8-Тетраоксиантрахинон (хиналиварин)	550	560	нет
13	1,5-Диаминоантрахинон	550	540	нет
19	1,8-Диаминоантрахинон	550	550	нет

спектрального распределения, а второй тип не обладает таким послесвечением.

Необратимые изменения флуоресценции адсорбатов

Концентрированный ультрафиолетовый свет с длиной волны около 360 mμ, применявшийся нами для возбуждения флуоресценции адсорбатов, необратимо изменяет в вакууме некоторые адсорбаты: антрахинон, β-оксиантрахинон, β-аминоантрахинон, β-метилантрахинон, антрон и антранол при экспозициях до 15 мин.

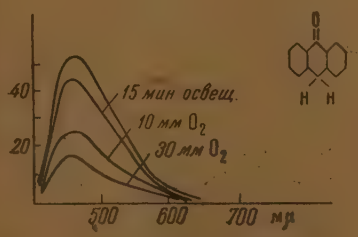


Рис. 1. Спектр флуоресценции адсорбата антрона

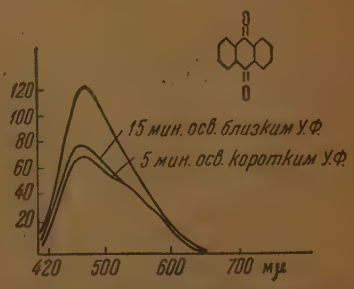


Рис. 2. Спектр флуоресценции адсорбата антрахинона

Спектры флуоресценции одних адсорбатов обнаруживают равномерное уменьшение интенсивности на всем своем протяжении. Это имеет место для адсорбатов антрона и антранола (рис. 1). Для других адсорбатов: антрахинона, β-оксиантрахинона и β-метилантрахинона при длительном освещении происходит перераспределение интенсивности и появление одновременно с падением интенсивности нового максимума флуоресценции около 550 mμ. Его появлению способствует присутствие кислорода. Флуоресценция с новым максимумом, как и нужно было ожидать, не тушится кислородом (рис. 2, 3, 4, 5).

Адсорбат β-аминоантрахинона более устойчив по отношению к действию ультрафиолетового света и не обнаруживает никаких изменений при освещении в течение 15 мин. При дальнейшем продолжительном освещении флуоресценция адсорбата начинает изменяться аналогично.

Такое же общее уменьшение интенсивности флуоресценции с появлением нового максимума флуоресценции около 550 mμ наблюдается у ад-

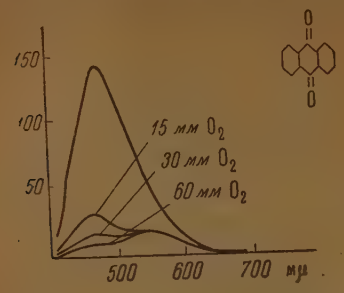


Рис. 3. Спектр флуоресценции адсорбата антранола

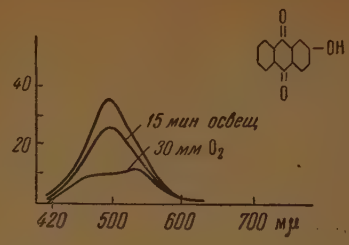


Рис. 4. Спектр флуоресценции адсорбата β-оксиантрахинона

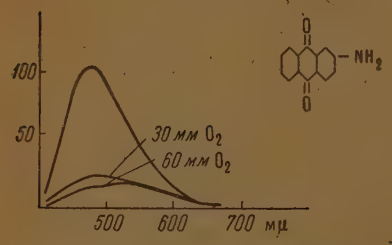


Рис. 5. Спектр флуоресценции адсорбата β-аминоантрахинона

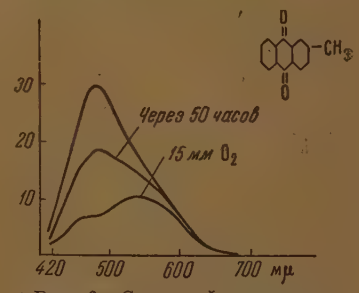


Рис. 6. Спектр флуоресценции адсорбата β-метилантрахинона

сорбатов и при хранении в темноте в вакууме в течение 50 час. после приготовления (рис. 6).

Изменение флуоресценции адсорбатов как при стоянии в темноте, так и при освещении ультрафиолетовым светом после адсорбции паров указывает на продолжающуюся перегруппировку адсорбированных молекул, вступающих в более сильное взаимодействие с адсорбентом, например с помощью водородных связей. Вследствие этого может происходить сдвиг флуоресценции в длинноволновую область, и этим можно объяснить появление флуоресценции около 550 mμ. Действительно, Н. Г. Ярославский в нашей лаборатории показал наличие водородных связей адсорбированных молекул с ОН-группами поверхности силикагеля [3].

Кроме того, в результате миграции за счет избыточной колебательной энергии может происходить аггрегация адсорбированных молекул, которая приводит к уменьшению интенсивности флуоресценции вследствие появления концентрационного тушения тождественными молекулами.

Можно попытаться дать приведенным наблюдениям более подробное объяснение с учетом особенностей структур адсорбированных молекул.

У β-аминоантрахинона, кроме двух групп C = O, есть основная аминогруппа, которая сильно взаимодействует с кислотным адсорбентом посредством водородных связей сразу при первоначальной адсорбции. Поэтому длительная экспозиция ультрафиолетового света не изменяет такого состояния адсорбции.

Для β-оксиантрахинона и β-метилантрахинона окиси и метильные группы, находящиеся в β-положении, если и образуют водородную связь с адсорбентом, то она значительно более слабая, чем связь, образованная аминогруппой, и миграция молекул по поверхности вполне возможна.

Данное положение справедливо и для антрахинона. В случае антрона и антранола, содержащих в молекуле не два атома кислорода, как у антрахинона, а только один атом кислорода, не происходит упорядочивания адсорбции с образованием водородных связей. Вследствие этого не появляется длинноволновый максимум флуоресценции около 550 mμ при длительном стоянии или при освещении ультрафиолетовым светом. Однако свободно может происходить ассоциация и аггрегация молекул, ведущая к равномерному уменьшению интенсивности флуоресценции по всему спектру, что и наблюдается на опыте (рис. 1).

У адсорбатов α- и полипроизводных антрахинона, имеющих максимум флуоресценции у длин волн > 540 mμ, ультрафиолетовый свет или незначительно уменьшает интенсивность флуоресценции (в случае α-оксиантрахинона), или же совершенно ее не изменяет (в случае амино- и полиоксипроизводных антрахинона). В данном случае происходит сильное взаимодействие адсорбированной молекулы с адсорбентом при первоначальной адсорбции соединений из пара за счет нескольких амино- и оксигрупп, дающих с силикагелем водородные связи. α-Положение производных антрахинона также способствует образованию водородных связей по сравнению с β-положением. Следовательно, свободной миграции молекул не может происходить.

Измерения тушения флуоресценции адсорбатов

Измерения тушения флуоресценции адсорбатов кислородом производились для антрахинона и его 5 производных: антрона, антранола, β-оксиантрахинона, β-аминоантрахинона, β-метилантрахинона, т. е. для тех адсорбатов, флуоресценция которых сильно тушится кислородом (табл. 1).

Во избежание изменения флуоресценции адсорбатов как при длительном освещении ультрафиолетовым светом, так и при стоянии в темноте мы применяли свежеприготовленные адсорбаты, и освещение их производилось в короткие промежутки времени, необходимые только для возбуждения флуоресценции и измерения ее интенсивности. Благодаря этим предосторожностям нам удавалось для всех адсорбатов получить после откачки кислорода исходную интенсивность флуоресценции в отсутствие кислорода. Больше того, отсчеты интенсивности флуоресценции при определенном давлении кислорода велись как при увеличении давления, так и при уменьшении давления кислорода. Как правило, отсчеты хорошо совпадали между собой, за исключением адсорбата антрона.

Зависимость интенсивности флуоресценции адсорбатов от давления кислорода дана на рис. 7—12, на которых I_0 — исходная интенсивность флуоресценции без кислорода, I_p — интенсивность флуоресценции при определенном давлении кислорода. Из сравнения с тушением в парообразном состоянии для тех же веществ следует, что тушение флуоресценции в адсорбатах до половинного значения происходит почти при тех же давлениях.

Адсорбат антрахинона дает при тушении его флуоресценции кислородом зависимость того же аномального вида, как и в случае тушения флуоресценции в парообразном состоянии, с той, однако, разницей, что при малом давлении происходит несколько более сильное тушение, чем в парообразном состоянии (рис. 7).

Адсорбаты антранола, β-оксиантрахинона, β-аминоантрахинона и β-метилантрахинона при измерении тушения их флуоресценции дают монотонные гиперболические кривые и нормальные прямые тушения, изображенные на рис. 8—11, на которых отложено обратное отношение (I_p/I_0).

Адсорбат антрона дает при измерении тушения его флуоресценции тот же аномальный ход тушения, который наблюдается для антрахинона в

парообразном и адсорбированном состояниях. Надо заметить, что антрон в парообразном состоянии не давал этой аномалии, видимо, из-за повышенной температуры опыта.

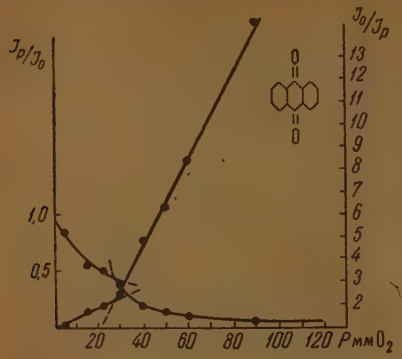


Рис. 7. Тушение флуоресценции адсорбата антрахинона

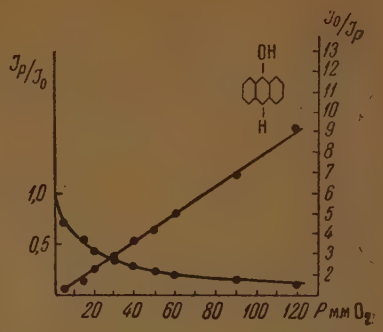


Рис. 8. Тушение флуоресценции адсорбата антранола

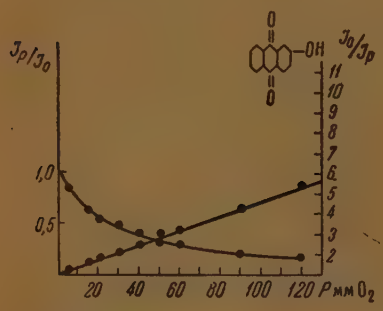


Рис. 9. Тушение флуоресценции адсорбата β-оксиантрахинона

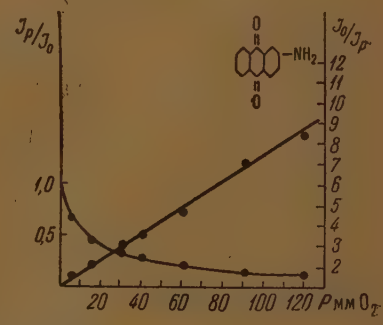


Рис. 10. Тушение флуоресценции адсорбата β-аминоантрахинона

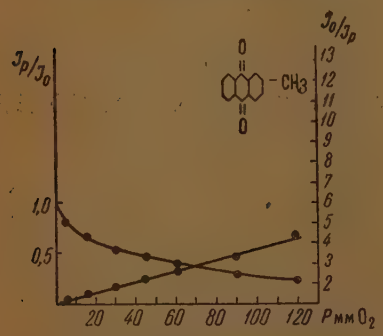


Рис. 11. Тушение флуоресценции адсорбата β-метилантрахинона

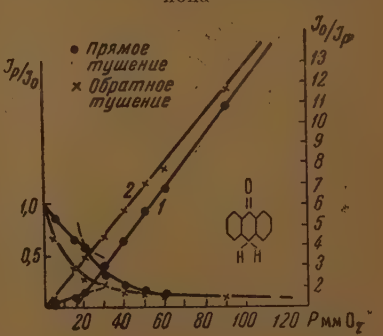


Рис. 12. Тушение флуоресценции адсорбата антрона

Кроме того, в случае адсорбата антрона аномальный ход тушения не воспроизводится при уменьшении давления кислорода и получается одна монотонная гиперболическая кривая, т. е. единая прямая тушения (рис. 12). Этот процесс обратим, так как после стояния в темноте в течение 15 час.

аномальная зависимость тушения флуоресценции от давления кислорода наблюдается, а при обратном ходе аномалия не имеет места.

Из сопоставления тушения флуоресценции антрона и антранола (рис. 8 и 12) можно сделать вывод, что при освещении ультрафиолетовым светом, необходимым для возбуждения флуоресценции адсорбированного антрона, во время измерения антрон переходит в антранол, регенерируя обратно в антрон в темноте.

Известно, что из двух таутомеров термодинамически устойчив именно антрон; освещение ультрафиолетовым светом переводит его в менее устойчивый таутомер — антранол. Процесс фотоперегруппировки или фототаутомерии адсорбированной молекулы антрона выразился следующей схемой:

Установленный нами обратимый фотопроцесс перегруппировки адсорбированной молекулы антрона в антранол представляет значительный интерес.

Возможно, что процесс, аналогичный установленному ранее фотопереносу протона в сопряженных системах [4], происходит здесь с участием адсорбента силикагеля.

Средняя длительность возбужденного состояния] в адсорбированном состоянии

Тушение флуоресценции веществ в адсорбированном состоянии кислородом может быть описано формулой, выведенной для газообразного состояния, если допустить, что молекулы кислорода налетают на адсорбированные флуоресцирующие молекулы из объема без предварительной адсорбции. В этом случае вывод формулы остается тем же, изменяется лишь численный коэффициент. В. Н. Кондратьев и М. Зискин, изучавшие тушение кислородом флуоресценции адсорбированных красителей, исходили из таких предположений и использовали формулу вида [1]:

$$\frac{I_0}{I_p} = 1 + \tau k' p,$$

где

$$k' = \frac{1}{4} q \frac{v\sigma}{kT},$$

q — вероятность тушения при столкновении молекулы тушащего газа с флуоресцирующей молекулой, σ — площадь флуоресцирующей молекулы, v — средняя скорость молекулы тушащего газа.

Средняя скорость молекул тушащего газа вычисляется по формуле:

$$v = \sqrt{\frac{8kT}{m\pi}},$$

где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, m — масса молекулы тушащего газа.

Если известны вероятность тушения и площадь флуоресцирующей молекулы, то можно вычислить среднюю длительность возбужденного состояния молекул в адсорбированном состоянии. Эту формулу примени-

ли и мы. Вероятность тушения мы положили равной единице, исходя из того соображения, что кислород тушит флуоресценцию адсорбатов при тех же давлениях, как и при тушении в парообразном состоянии для тех же соединений, когда вероятность тушения равна единице.

Площадь флуоресцирующих молекул была рассчитана нами указанным выше способом из построенной модели молекулы антрахинона.

Приведенное уравнение представляет собой уравнение прямой линии с угловым коэффициентом:

$$\alpha = k'\tau, \quad \text{откуда} \quad \tau = \frac{\alpha}{k'}.$$

Полагая $v = 4{,}37 \cdot 10^4$ см/сек и $m = 32 \cdot 1{,}66 \cdot 10^{-24}$ г, можно вычислить из приведенных выше прямых тушения средние длительности возбужденного состояния флуоресцирующей молекулы в адсорбированном состоянии, которые приведены в табл. 2.

Таблица 2

Средние длительности возбужденного состояния адсорбированных молекул

№ по пор.	Наименование соединения	σ, Å	α	$k' \cdot 10^8$	τ, сек.
1	Антрахинон *				
	1-я прямая	66	$5{,}5 \cdot 10^{-2}$	2,4	$2{,}3 \cdot 10^{-8}$
	2-я прямая	66	$2 \cdot 10^{-1}$	2,4	$8{,}3 \cdot 10^{-8}$
2	Антрон *				
	1-я прямая	62	$4{,}8 \cdot 10^{-2}$	2,26	$2{,}1 \cdot 10^{-8}$
	2-я прямая	62	$1{,}4 \cdot 10^{-1}$	2,26	$6{,}2 \cdot 10^{-8}$
	3-я прямая	62	$1{,}3 \cdot 10^{-1}$	2,26	$5{,}7 \cdot 10^{-8}$
3	Антранол	62	$7{,}5 \cdot 10^{-2}$	2,26	$3{,}3 \cdot 10^{-8}$
4	β-Оксиантрахинон	70	$4{,}5 \cdot 10^{-2}$	2,56	$1{,}8 \cdot 10^{-8}$
5	β-Метилантрахинон	71	$3{,}5 \cdot 10^{-2}$	2,59	$1{,}4 \cdot 10^{-8}$
6	β-Аминоантрахинон	70	$7{,}2 \cdot 10^{-2}$	2,56	$2{,}8 \cdot 10^{-8}$

* См. предыдущую статью.

Как показывает табл. 2, средние длительности возбужденного состояния (τ), вычисленные по формуле для адсорбированных молекул, имеют порядок величины 10^{-8} сек., т. е. почти на один порядок больше значений, определенных нами для парообразного состояния. Между тем, непосредственно измеренные на флуорометре ФИАН СССР длительности возбужденного состояния для адсорбатов антрахинона и его производных имеют величину порядка 10^{-9} сек. Отсюда можно сделать вывод, что в вышеуказанной формуле значение коэффициента k' преувеличено [10].

Объяснение тушения кислородом флуоресценции антрахинона и его производных

Нами было показано в настоящей и предыдущих работах, что флуоресценция антрахинона и его производных как в парах, так и в адсорбатах тушится только в том случае, если максимумы спектров флуоресценции находятся в области длин волн короче 500 mμ, а это имеет место

для антрахинона и его производных, имеющих заместители OH, NH_2 и CH_3 в β-положении.

Флуоресценция не тушится кислородом в том случае, если максимумы флуоресценций расположены в области длин волн, больших 530 mμ, а это имеет место для производных антрахинона, имеющих указанные выше заместители в α-положении или имеющих несколько заместителей.

Попытаемся дать объяснение этому факту.

А. Н. Теренин [2] высказал предположение, согласно которому тушение флуоресценции кислородом должно резко зависеть от расположения электронных уровней ароматических соединений и красителей.

Согласно его точке зрения тушение кислородом обязано двум обстоятельствам:

1. Наличию у молекулы кислорода в ее нормальном состоянии, представляющем собой триплетный электронный уровень $^3\Sigma$, двух неспаренных электронов, которые придают молекуле кислорода характер валентно-ненасыщенного радикала, точнее бирадикала, способного к реакциям присоединения.

Эти же неспаренные электроны сообщают, как известно, молекуле кислорода парамагнитные свойства.

2. Возбужденное состояние флуоресцирующей молекулы, как и основное состояние, сохраняет спаренность всех электронов, т. е., по спектральной терминологии, является синглетным состоянием; его мы условно обозначаем $^1\Gamma^*$ и $^1\Gamma_0$. Как известно, индекс сверху слева обозначает мультиплетность и одновременно число спаренных электронов, которое на единицу меньше мультиплетности.

Однако у всех соединений существует также метастабильное электронное состояние, которое объясняет послесвечение, т. е. фосфоресценцию. В этом состоянии одна пара электронов разомкнута, т. е. оно представляет собой триплетное состояние $^3\Gamma$. Переход между синглетным и триплетным состояниями запрещен квантовыми правилами отбора.

В том случае, когда уровни $^1\Gamma^*$ и $^3\Gamma$ расположены близко друг от друга, приближение любой парамагнитной частицы, а следовательно, и молекулы кислорода снимает запрет и способствует переходу возбужденной молекулы на триплетный уровень (интеркомбинационный переход). На триплетном уровне молекула флуоресцирующего соединения из-за наличия двух неспаренных электронов присоединяет молекулу кислорода, что можно изобразить следующим образом [2]:

$$\uparrow A \uparrow + \downarrow O_2 \downarrow \rightarrow \uparrow A \uparrow\downarrow O_2 \downarrow,$$

где стрелки обозначают направление спина электрона.

Это глубокое взаимодействие по всем данным должно вызвать более эффективное растрачивание электронной энергии возбуждения флуоресцирующей молекулой, чем в том случае, когда частицы инертны по отношению друг к другу [5].

С этой точки зрения можно понять наличие сильного тушения кислородом тех флуоресцирующих соединений, у которых интервал между уровнями $^1\Gamma^*$ и $^3\Gamma$, который мы в дальнейшем обозначаем $\Delta\Gamma$, достаточно мал. Так, делается понятным тушение кислородом флуоресценции антрахинона, для которого $\Delta\Gamma = 0{,}13$ eV [6], а также для красителей, сильно тушащихся кислородом в растворах, как, например, бензофлавина ($\Delta\Gamma = 0{,}2$ eV), трипафлавина ($\Delta\Gamma = 0{,}1$ eV [7]). Наконец, малое значение $\Delta\Gamma$ может объяснить тушение кислородом флуоресценции порфиринов, хлорофилла и фталоцианинов.

Следует, однако, учесть то дополнительное обстоятельство, что молекула кислорода согласно структуре своих электронных уровней может воспринять заметную электронную энергию, переходя с основного три-

плетного уровня $^3\Sigma$ на ближайшие вышележащие уровни $^1\Delta$ и $^1\Sigma$, которые находятся на высоте 1,0 и 1,6 eV.

В связи с этим обстоятельством А. Н. Терениным была высказана такая гипотеза: если интервал между уровнями настолько велик, что о близости $^1\Gamma^*$ и $^3\Gamma$ не может быть и речи, и, следовательно, переход между ними, казалось бы, затруднен, этот переход и тушение флуоресценции будут все же происходить, если разность энергии между уровнями может быть воспринята в качестве электронной энергии молекулы кислорода, т. е. если $\Delta\Gamma \geqslant 1$ eV [5] (разности энергии основного и ближайшего к нему уровня молекулы кислорода).

Передаче энергии молекуле кислорода благоприятствует еще то обстоятельство, что этот процесс будет происходить с сохранением общего или суммарного электронного спина системы как целого, а такие процессы имеют бóльшую вероятность [2].

Попытаемся объяснить с точки зрения относительного расположения триплетного и возбужденного уровней отсутствие тушения у α-замещенных.

На рис. 13 дано расположение синглетного $^1\Gamma^*$ и триплетного $^3\Gamma$ уровней для антрахинона, β-аминоантрахинона и α-аминоантрахинона. Их высота над основным уровнем $^1\Gamma_0$ приведена в eV. Положение возбужденного уровня $^3\Gamma$, исходного для испускания света, определялось из положения максимума спектра флуоресценции. Положение триплетного уровня $^3\Gamma$ для антрахинона известно из положения максимума полосы фосфоресценции [8]. Для β-аминоантрахинона положение метастабильного уровня $^3\Gamma$ не известно. Однако наличие замедленной флуоресценции адсорбата этого соединения при комнатной температуре и сходство его спектра испускания с таковым для антрахинона дает основание предполагать, что метастабильный уровень и в этом соединении находится на высоте порядка 2,5 eV, как и в антрахиноне.

В соответствии со сказанным выше, сильное тушение флуоресценции обоих этих соединений может быть приписано близости уровней $^1\Gamma^*$ и $^3\Gamma$ со значением интервала между ними $\Delta\Gamma = 0{,}1$ eV.

Однако метастабильный уровень, обозначенный здесь условно $^3\Gamma$, не является единственным триплетным уровнем. Квантовомеханические расчеты дают для бензола три триплетных уровня различных классов симметрии, а именно $^3B_{2u}$ 3,0 eV, ^3E_u 2,2 eV и $^3B_{1u}$ 1,5 eV. Аналогично для нафталина имеем триплетные уровни $^3A_{2g}$ 3,72 eV, $^3A_{2u}$ 2,1 eV, $^3A_{2u}$ 1,58 eV, $^3B_{1u}$ 1,49 eV, $^3A_{1g}$ 1,44 eV и $^3B_{2u}$ 1,21 eV [9], переходы с которых на основной уровень $^1\Gamma_0$ запрещены более или менее строго.

Мы постулируем по А. Н. Теренину, что и для изучаемых здесь соединений, так же как для бензола и нафталина, имеется триплетный уровень примерно на высоте 1,5 eV, который соответствует энергии размыкания спинов пары π-электронов ароматического кольца. Положение этого уровня отмечено на рис. 13 пунктирной горизонталью на уровне 1,5 eV ^3B_u. По существу этот уровень является самым низким из триплетных уровней возбужденной электронной оболочки ароматических соединений.

Для экспериментального доказательства существования метастабильного уровня на высоте 1,5 eV были проведены поиски испускания в близкой инфракрасной области, обнаружившие у замороженных адсорбатов для 5 производных антрахинона полосу испускания у длины волны 880 mμ, что соответствует метастабильному триплетному уровню, лежащему у 1,4 eV [11].

Согласно развитой выше точке зрения о передаче при тушении электронной энергии возбужденной молекуле кислорода, наличие тушения зависит от того, будет ли интервал $\Delta\Gamma \geqslant 1$ eV, т. е. разности ближайших уровней молекулы O_2. Для антрахинона и его β-замещенного производного, как видно из рис. 13, это обстоятельство имеет место, и, следовательно, тушение кислородом будет обеспечено и по этой причине наряду с близостью уровней $^1\Gamma^*$ и $^3\Gamma$. Иначе обстоит дело с α-аминоантрахиноном и ана-

логичными нетушащимися производными антрахинона. Положение исходного для флуоресценции возбужденного уровня $^1\Gamma^*$ для них значительно ниже: 2,3 eV.

Отсутствие замедленной флуоресценции при комнатной температуре указывает на то, что их метастабильный уровень расположен ниже воз-

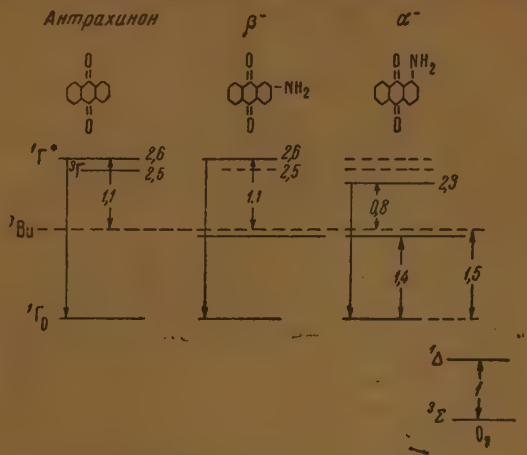


Рис. 13. Энергетические электронные уровни

бужденного на величину энергии $> 0,2$ eV. Если принять, что ближайший метастабильный уровень есть указанный выше триплетный уровень 1,5 eV, то интервал $\Delta\Gamma$ будет равен 0,8 eV, т. е. отдаваемая порция электронной энергии не сможет быть воспринята молекулой O_2, а следовательно, по нашей гипотезе тушения не будет.

Если высказанное нами предположение имеет общее значение, мы должны ожидать, что все соединения, обладающие низко расположенным уровнем $^1\Gamma^*$, исходным для флуоресценции, т. е. примерно на высоте $< 2,4$ eV, при интервале $\Delta\Gamma < 1$ eV не будут испытывать тушения кислородом. Энергия 2,4 eV соответствует кванту с длиной волны около 515 mμ.

Табл. 1 показывает, что все соединения, обладающие максимумом полосы флуоресценции с длиной волны больше 530 mμ (уровень ниже 2,3 eV), не тушатся кислородом. Тушение флуоресценции испытывают соединения с максимумом спектра флуоресценции, расположенным у длины волны 480 mμ (2,6 eV) и более коротких.

Разумеется, положение электронного уровня отражает особенности структуры соединений, но на основании приведенных данных следует, что структурные особенности соединений не имеют столь решающего значения для избирательности тушения кислородом, как величина интервала $\Delta\Gamma$ между возбужденным $^1\Gamma^*$ и самым низким триплетным уровнем ^1B_u.

Выводы

1. Антрахинон и его 24 производных обладают в адсорбированном состоянии, как и в парах, в вакуумных условиях интенсивной видимой флуоресценцией.

2. В результате промеров спектров флуоресценции антрахинона и его 13 производных в адсорбированном состоянии с помощью фотоэлектрического метода установлено, что флуоресценция антрахинона и его производных тушится только в том случае, если максимум спектров флуоресценции находится в области длин волн короче 500 mμ, и не тушится, если максимум расположен у длин волн длиннее 530 mμ. Этот факт согласует-

ся с предложенной А. Н. Терениным точкой зрения на механизм тушен флуоресценции кислородом.

3. Структура молекулы влияет на положение максимума флуоресце ции и, следовательно, косвенно на процесс тушения; так, например, пр изводные антрахинона, имеющие заместителей OH, NH_2 в β-положен по отношению к карбонилу, обнаруживают максимум флуоресценции длин волн, меньших 500 mμ, а α-замещенные и полизамещенные — бол ших 530 mμ. Первые тушатся, а вторые не тушатся вовсе, даже при да лении кислорода в 1 атм.

4. Измерения тушения флуоресценции кислородом для антрахино и его пяти производных в адсорбированном состоянии позволили опр делить среднюю длительность возбужденного состояния этих молек в предположении, что справедлива газокинетическая формула для стол новения молекул кислорода с адсорбированной молекулой и что эффекти ность тушения равна единице.

5. У ряда адсорбированных молекул производных антрахинона, флу ресценция которых тушится кислородом, установлено постепенное умен шение интенсивности флуоресценции с временем, сопровождающее появлением более длинноволнового максимума флуоресценции, распол женного в области ~ 550 mμ, в которой тушения флуоресценции кислор дом не наблюдается. Этот процесс, усиливающийся при освещении ул трафиолетовым светом, приписывается нами более прочному закреплени молекул на поверхности адсорбента (силикагеля) и ассоциации флу ресцирующих молекул вследствие их миграции за счет их тепловой эне гии.

6. Флуоресценция антрахинона и антрона в адсорбированном состо нии обнаруживает аномальный немонотонный ход тушения с увеличени давления кислорода: при малых давлениях кислорода происходит тушен с малой эффективностью, которое в области давления кислорода в 20—30 к переходит в сильное тушение, с эффективностью тушения, равной ед нице.

7. С помощью тушения флуоресценции кислородом обнаружено, ч адсорбированные молекулы антрона под действием ультрафиолетово света обратимо превращаются в таутомер-антранол (фототаутомери отличающийся положением атома водорода в мезоположении.

8. Дана картина процесса тушения флуоресценции кислородом, об ясняющая наличие или отсутствие такового для антрахинона и его про водных в зависимости от положения электронных уровней.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить глубокую бл годарность академику А. Н. Теренину, под непосредственным руководств которого проводилось это исследование.

Поступила
11.III.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кондратьев, М. Зискин, Sow. Phys., **6**, 293, 1934.
2. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, гл. 7, Изд. АН СССР, 1947; A physicochimica URSS, **18**, 210, 1943.
3. Н. Г. Ярославский, Дисс., ГОИ, 1948.
4. А. Н. Теренин и А. В. Карякин, ДАН, **58**, 425, 1947; Nature, **159**, 8 1947.
5. А. В. Карякин и А. Н. Теренин, Изв. АН СССР, Серия физич., 9, 1949; А. В. Карякин, Дисс., ГОИ, 1948.
6. G. N. Lewis, M. Kasha, J. A. C. S., **66**, 2100, 1944; G. N. Lewis, Calvin, ibid., **67**, 1232, 1945.
7. С. В. Чердынцев, ЖЭТФ, 18, 352, 1948; С. В. Чердынцев и И. И. Ва серман, ЖЭТФ, 18, 360, 1948.
8. A. L. Sklar, Rev. Mod. Phys., **14**, 232, 1942.
9. Л. А. Блюменфельд, Дисс. Физ.-хим. ин-т им. Карпова, 1947. Жу физ. хим. **21**, 529, 1947.
10. А. В. Карякин и М. Д. Галанин, ДАН, **66**, 37, 1949.
11. А. В. Карякин и Я. И. Калениченко, ДАН, **66**, 191, 1949.

К ВОПРОСУ О ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ 2-го РОДА

Г. М. Бартенев

В своей книге «Курс термодинамики», обладающей во многих отношениях несомненными достоинствами, Эпштейн [1] допускает неправильную математическую, а затем и вытекающую отсюда физическую трактовку фазовых переходов 2-го рода (точек Кюри). В то же время Эпштейн не упоминает о работах Л. Д. Ландау [2, 3], внесших значительную ясность в этот вопрос. Известно, что Эренфест предложил фазовыми переходами 2-го рода называть такие переходы фаз, для которых энтропия и объем изменяются непрерывно, а теплоемкость и коэффициент объемного расширения испытывают скачок. Из этого определения следует, что фазовые переходы 2-го рода являются случаем непрерывного перехода фаз. Фазовые переходы 2-го рода называют также точками Кюри, поскольку исторически подобные переходы были обнаружены в случае превращения ферромагнетика в парамагнетик.

Для фазовых переходов 2-го рода, или точек Кюри, имеет место следующее уравнение Эренфеста:

$$D \equiv \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_p^2 + \frac{\Delta C_p}{T}\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial p}\right)_T = 0, \qquad (1)$$

где ΔV — разность удельных объемов двух фаз; ΔC_p — скачок удельной теплоемкости при постоянном давлении в точке перехода.

Если $\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$ есть разность удельных термодинамических потенциалов двух фаз, то в области некоторой фиксированной точки, лежащей на линии перехода фаз: $\varphi_1(p,T) = \varphi_2(p, T)$, $\Delta\varphi$ может быть представлена рядом Тейлора

$$\Delta\varphi = \left[\left(\frac{\partial \Delta\varphi}{\partial T}\right)_p \Delta T + \left(\frac{\partial \Delta\varphi}{\partial p}\right)_T \Delta p\right] +$$

$$+ \frac{1}{2}\left\{\left(\frac{\partial^2 \Delta\varphi}{\partial T^2}\right)_p (\Delta T)^2 + 2\frac{\partial^2 \Delta\varphi}{\partial p \partial T}\Delta T \Delta p + \left(\frac{\partial^2 \Delta\varphi}{\partial p^2}\right)_T (\Delta p)^2\right\} + R,$$

где концы интервалов Δp и ΔT включают фиксированную точку, а R — остаток ряда, включающий члены с ΔT и Δp третьего порядка и выше.

Для нашего случая первый член в квадратных скобках тождественно обращается в нуль. Далее, мы будем считать, что рассматриваемая точка не является изолированной точкой Кюри. Пусть через рассматриваемую фиксированную точку проходит одна или больше линий перехода двух выбранных нами фаз. Для любой другой точки, расположенной на линии перехода фаз вблизи фиксированной точки, имеет место $\Delta\varphi = 0$. Применяя написанное выше выражение для этого случая, получим после деления на $(\Delta T)^2$ и при $\Delta T \to 0$ дифференциальное уравнение следующего вида *

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta\varphi}{\partial T^2}\right)_p + 2\frac{\partial^2 \Delta\varphi}{\partial p \partial T}\left(\frac{dp}{dT}\right) + \left(\frac{\partial^2 \Delta\varphi}{\partial p^2}\right)_T \left(\frac{dp}{dT}\right)^2 = 0.$$

Примем во внимание, что

* Очевидно, что $\lim R/(\Delta T)^2$ при $\Delta T \to 0$ равен нулю.

$$\left(\frac{\partial^2\Delta\varphi}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{\Delta C_p}{T}; \quad \frac{\partial^2\Delta\varphi}{\partial p\partial T} = \left(\frac{\partial\Delta V}{\partial T}\right)_p; \quad \left(\frac{\partial^2\Delta\varphi}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial\Delta V}{\partial p}\right)_T.$$

Отсюда для рассматриваемого перехода фаз имеем после соответствующей замены следующее нелинейное дифференциальное уравнение:

$$\left(\frac{\partial\Delta V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{dp}{dT}\right)^2 + 2\left(\frac{\partial\Delta V}{\partial T}\right)_p \frac{dp}{dT} - \frac{\Delta C_p}{T} = 0 \tag{2}$$

Эпштейн приходит к аналогичному уравнению и при его рассмотрении допускает, что оно может иметь два независимых решения. Следовательно, может существовать по крайней мере одна пара пересекающихся линий перехода для одних и тех же двух фаз.

По Эпштейну эти два решения имеют следующий вид:

$$\left(\frac{dT}{dp}\right) = \left[\left(\frac{\partial\Delta V}{\partial T}\right)_p \pm \sqrt{D}\right]\frac{T}{\Delta C_p}, \tag{3}$$

где D — дискриминант уравнения (2); он имеет вид, данный выражением (1).

Из общих соображений, однако, можно показать, что следствием уравнения (2) является обращение в нуль дискриминанта D. Для этого обозначим объемы обеих фаз соответственно V_1, V_2 и будем рассматривать их как функции от p и T. Имеем:

$$dV_1 = \left(\frac{\partial V_1}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V_1}{\partial T}\right)_p dT; \quad dV_2 = \left(\frac{\partial V_2}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)_p dT.$$

Применяя эти соотношения для линий перехода фаз, получим

$$\frac{dV_1}{dT} = \left(\frac{\partial V_1}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} + \left(\frac{\partial V_1}{\partial T}\right)_p; \quad \frac{dV_2}{dT} = \left(\frac{\partial V_2}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} + \left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)_p,$$

где соответствующие производные взяты вдоль линий перехода фаз. Вычитая первое равенство из второго и принимая во внимание, что вдоль линий перехода $V_1 \equiv V_2$, получим:

$$\frac{dp}{dT} = -\left(\frac{\partial\Delta V}{\partial T}\right)_p \Big/ \left(\frac{\partial\Delta V}{\partial p}\right)_T. \tag{4}$$

Подставив это выражение в уравнение (2), приходим к соотношению (1).

Таким образом, уравнение (2) может быть сведено к линейному дифференциальному уравнению после подстановки в (3) значения $D = 0$. Это дает

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta C_p}{T\left(\frac{\partial\Delta V}{\partial T}\right)_p}. \tag{5}$$

Уравнение (5) дает одну единственную линию точек Кюри. Отсюда следует, что все дальнейшие рассуждения Эпштейна не имеют под собой какого-либо основания.

Между тем, еще в 1937 г. Ландау [2, 3] была развита теория фазовых переходов 2-го рода, в основном правильно описывающая рассматриваемое явление.

Пусть $\varphi_1(p, T)$ и $\varphi_2(p, T)$ — термодинамические потенциалы обеих фаз. Геометрическая интерпретация переходов 2-го рода показывает, что поверхности $\varphi = \varphi_1$ и $\varphi = \varphi_2$ касаются вдоль некоторой линии. Юсти и Лауе [4] вполне правильно отмечали, что для того, чтобы совместить это требо-

вание с физическим смыслом, необходимо иметь случай развилки, изображенный на рис. 1. Это означает, что после точки касания обе фазы становятся тождественными.

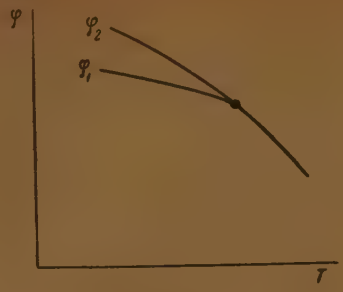


Рис. 1

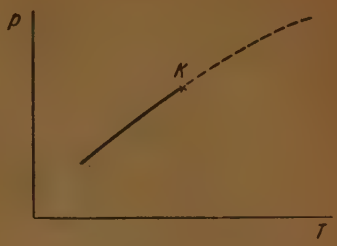


Рис. 2

Однако Юсти и Лауе не придали какого-либо значения этому случаю в то время как Ландау, наоборот, придал этому случаю особое значение и положил его в основу теории. При этом Ландау развил теорию переходов 2-го рода, рассматривая их только как явление разупорядочения в кристаллах. Это ограничение, как справедливо указал В. К. Семенченко [5], не оправдывается действительностью. Однако ввиду того, что во всех без исключения случаях фазовые переходы 2-го рода подчиняются схеме, указанной на рис. 1, аппарат теории Ландау можно применить, повидимому, ко всем известным случаям. Ландау рассмотрел как случай изолированных точек Кюри, так и случай линии точек Кюри.

Случай линии точек Кюри вытекает из уравнения (5). Общая схема фазовых переходов для систем с одной независимой компонентой, например для химически чистого вещества, может быть изображена диаграммой состояний, показанной на рис. 2. Здесь сплошная кривая — линия фазового перехода 1-го рода; штриховая кривая — линия точек Кюри; K — критическая точка.

Ландау показал, что сплошная линия должна плавно, без излома, переходить в линию точек Кюри. В этом можно легко убедиться, если рассмотреть $\frac{dp}{dT}$ в критической точке, как это сделал В. К. Семенченко [5], исходя из уравнения Клапейрона — Клаузиуса. Раскрытие неопределенности по правилу Лопиталя привело в точности к выражению (5). Отсюда следует, что в критической точке производные $\frac{dp}{dT}$ справа и слева совпадают.

Значительную ясность в рассматриваемый вопрос внесла недавно опубликованная работа Семенченко [5], в которой автор показывает, в частности, что критическая точка в системе жидкость — пар является точкой перехода 2-го рода. Несомненно, большая заслуга Семенченко состоит в том, что он впервые под одним углом зрения рассмотрел фазовые переходы 2-го рода и критические явления вообще. В подтверждение сказанного напомним, что Эйкеном [6] экспериментально была обнаружена аномалия теплоемкости в закритической области температур (прерывистая кривая на рис. 2). Если принять во внимание, что в газообразной фазе ближний порядок отсутствует, то непрерывный фазовый переход жидкости в газ, естественно, может рассматриваться как явление разупорядочения ближнего порядка в жидкой фазе.

Мы не будем здесь рассматривать все примеры фазовых переходов 2-го рода, поскольку эта сторона вопроса достаточно полно освещена в работе Семенченко. Остановимся лишь на случае перехода кристаллов в жидкость.

Хотя экспериментально критическая точка для системы кристалл —

жидкость не была обнаружена, однако принципиально таковая вполне допустима. Это следует из того, что в простых одноатомных кристаллах имеет место процесс разупорядочения. Последний можно представить себе либо как диссоциативный процесс по Френкелю [6], либо как процесс разупорядочения по Леннарду-Джонсу и Девоншайру [7]. Поэтому при определенных условиях, экспериментально, повидимому, трудно осуществимых, возможен непрерывный переход из твердой фазы в жидкую*.

Таким образом, схема фазовых переходов, приведенная на рис. 2, является гораздо более общей, чем полагалось до сих пор. Она включает не только ряд превращений в кристаллах, но и такие превращения, как кристалл в жидкость и жидкость в пар. С другой стороны, должны быть и исключения. Например, такие превращения, как переход одной кристаллической модификации в другую, не могут быть непрерывными при любых условиях и поэтому не имеют критической точки вообще.

Институт тонкой химической технологии
Москва

Поступила
2.III.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Эпштейн, Курс термодинамики, Гостехиздат 134—139, 1948.
2. Л. Д. Ландау, ЖЭТФ, 7, 19, 1937.
3. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц. Статистическая физика, 191—206, 1940.
4. E. Justi a. M. v. Laue, Phys. Z., 35, 945, 1934.
5. В. К. Семенченко, Журн. физ. хим., 21, 1461, 1947.
6. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, 1945.
7. J. Lennard-Jones a. A. Devonshire, Proc. Roy. Soc., (A) 169, 317, 1939.

* Ландау, в противоположность этому, считает непрерывный переход твердого тела в жидкое состояние принципиально невозможным.

К ТЕОРИИ ИСКРОВОГО ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ГАЗОВЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ СМЕСЕЙ

Я. Б. Зельдович и Н. Н. Симонов

Вопрос об искровом воспламенении находился до недавнего времени в весьма своеобразном состоянии. С одной стороны, было накоплено много экспериментального материала, имеющего практическое значение для техники безопасности; в деталях изучено влияние электрических характеристик на воспламеняющую способность искры.

С другой стороны, не решен хотя бы в самом грубом приближении вопрос о теоретическом расчете энергии, необходимой для воспламенения взрывчатой смеси и об основных зависимостях этой энергии от свойств смеси.

Явления, происходящие в газе в искровом промежутке при разряде конденсатора, выяснены лишь в последние годы и, главным образом, в работах советских ученых Н. Н. Соболева [1] и К. С. Вульфсона [2].

В канале искры достигается весьма высокая температура (порядка 10 000—20 000°), при которой газ диссоциирован и ионизован.

Ионизация газа обусловливает большую проводимость пробитого искрового промежутка; нужны специальные предосторожности, недостаточно учитывавшиеся ранее, для того чтобы запасенная в конденсаторе электрическая энергия действительно выделялась в искровом промежутке, а не была рассеяна в подводящих проводах, и т. п.

В работе Коварда и Мейтера [3] было дано решение этого затруднения: энергия, выделившаяся в искровом промежутке, измерялась по количеству прореагировавшей смеси в условиях, когда не достигалось воспламенение. Данная работа относится лишь к смесям метана с воздухом при атмосферном давлении.

Мы считали необходимым исследовать экспериментально смеси окиси углерода с кислородом, горение которых было подробно изучено Г. А. Барским [4].

Свойства этих смесей (в особенности скорость горения) можно изменять в широких пределах, примешивая к ним различное количество водорода. Наряду с изменением состава в широких пределах изменялось также давление взрывчатой смеси.

Пропуская искры через невоспламеняющиеся газы (аммиак, закись азота), мы определили тепловую энергию, фактически выделяющуюся в газе в искровом промежутке в условиях нашего опыта, в зависимости от емкости конденсатора и давления газа.

Основные опыты заключались в пропускании искры через воспламеняющиеся смеси. При этом мы начинали с разряда конденсатора малой емкости, при котором (разряде) воспламенение не происходило; постепенно увеличивая емкость, можно было найти ту минимальную емкость, которая достаточна для воспламенения смеси, а, следовательно, и минимальную тепловую энергию, достаточную для воспламенения смеси.

Зная тепловую энергию искры, можно рассчитать также (такие расчеты многократно производились другими авторами *) изменение температуры

* Впрочем, при этом пренебрегали зависимостью теплопроводности от температуры и движением газа, вызванным его расширением при нагревании.

в пространстве и во времени, в ходе распространения заданного количества тепла в инертном газе.

Для теоретического решения вопроса о воспламенении необходимо было бы решить задачу о распространении тепла в среде, в которой может происходить реакция горения, сопровождающаяся выделением тепла. Начальная скорость реакции зависит главным образом от температуры; однако в зоне высокой температуры, в пламени или искре, реакция заканчивается тогда, когда исчерпано реагирующее вещество (горючее или кислород).

Для описания воспламенения необходимо поэтому наряду с уравнением теплопроводности рассматривать также уравнение для концентрации по крайней мере одного реагирующего вещества; в этом уравнении изменение концентрации зависит от расходования вещества в ходе реакции и от диффузии вещества. Решение такой системы должно дать абсолютное количество тепла, необходимое для воспламенения, в зависимости от тепловых свойств смеси и кинетики реакции горения. В нескольких теоретических работах [5, 6] предпринимались попытки решить такого рода уравнения. При этом для облегчения расчетов производились весьма грубые упрощения, искажающие существо дела; поэтому цитированные работы не имеют реальной ценности. Однако если бы было найдено решение правильной системы уравнений, то при его применении возник бы вопрос о скорости химической реакции при весьма высокой температуре.

В настоящее время мы не имеем прямых измерений кинетики реакции горения, протекающих за 10^{-3}—10^{-5} сек. при температурах 2000—3000° К. Судить о скорости реакций приходится на основании измерений скорости пламени, используя при этом теорию скорости пламени [7].

Естественно поэтому на данной стадии поставить задачей установление непосредственной связи между энергией, необходимой для воспламенения, с одной стороны, и скоростью пламени и тепловыми свойствами смеси, с другой стороны, с тем чтобы удобно измеряемая величина скорости пламени служила характеристикой кинетики реакции.

Теоретическая зависимость энергии воспламенения от скорости пламени

Простые физические соображения (или теория размерности) однозначно определяют зависимость энергии воспламенения E от скорости пламени. Количество тепла можно представить как произведение удельной энергии (на единицу массы), плотности смеси и величины нагретого объема. Данная взрывчатая смесь характеризуется калорийностью Q. За единицу плотности можно выбрать либо начальную плотность взрывчатой смеси ρ_u, либо плотность продуктов горения ρ_b. Наконец, естественной единицей объема является δ^3 — куб ширины зоны распространяющегося пламени δ. Следовательно, мы ожидаем зависимости типа:

$$E = Q\rho\delta^3 \,\mathrm{const} = C_p (T_b - T_u)\, \rho\delta^3 \,\mathrm{const}\,^{*}. \qquad (1)$$

Такая зависимость отвечает следующей формулировке условия воспламенения: воспламеняющее количество тепла должно быть достаточно для того, чтобы нагреть до температуры горения шаровой объем, радиус которого порядка ширины зоны распространяющегося пламени.

Мы говорим о нагреве до температуры горения, а не до какой-либо температуры воспламенения, в соответствии с теорией распространения пламени [7, 8], в которой было выяснено, что в типичных случаях в пламени химическая реакция в основном идет при температуре, близкой к T_b.

---

* Очевидно, что $Q = \int\limits_{T_u}^{T_b} C_p dT$, где T_b — температура горения, T_u — начальная температура.

Ширина зоны δ не является точным физическим понятием; температура лишь постепенно спадает при удалении от пламени; в продуктах горения реакция также затухает лишь постепенно при удалении от пламени.

Из теории следует, что реакция происходит в зоне узкой по сравнению с зоной прогрева. Зону прогрева найдем, рассматривая распределение температуры, возникающее в газе впереди поверхности известной температуры T_b.

Поверхность эта — зона реакции — движется со скоростью, равной скорости пламени u. Задача о распределении температуры в пламени, в зоне прогрева, была впервые поставлена и решена нашим соотечественником Михельсоном [9]. Расстояние, на которое проникает заметный прогрев, равно:

$$\delta = \frac{\lambda}{u\rho C_p}, \tag{2}$$

где λ — теплопроводность газа.

Подставляя это значение в (1), получим:

$$E = Q^1_1 \frac{\lambda^3}{u^3\rho^2 C_p^3} \cdot \text{const}. \tag{3}$$

По существу условия воспламенения зависят от скорости реакции, так как от скорости реакции зависит величина δ в формуле (1); однако с помощью (2) и (3) нам удалось выразить δ и E через экспериментально наблюдаемую величину — скорость пламени. Самая скорость пламени тоже зависит от скорости реакции; следовательно, нельзя сказать, что формула (3) не учитывает влияния кинетики реакции горения на воспламенение, так как скорость реакции влияет на E через u.

Для близких по составу, взрывчатых смесей, мы приходим к следующему выводу о влиянии давления смеси на условия воспламенения:

$$E = \text{const} \cdot \frac{Q}{u^3 p^2}. \tag{4}*$$

При этом должна учитываться также зависимость от давления самой скорости пламени u. Кажется неправдоподобным, что в формулах Q стоит в числителе, так что на первый взгляд из формулы следует, что энергия, необходимая для воспламенения тем больше, чем больше Q. Известно, что разбавленные смеси с малым Q воспламеняются труднее, величина E для них больше, чем для смесей с большим Q. На первый взгляд это противоречит формулам (3) и (4). В действительности у смесей с малым Q мала также скорость горения u, так что большое E для таких смесей согласуется с нашими формулами.

Экспериментальная проверка выведенных выше соотношений и определение входящей в них численной безразмерной константы, которая не может быть найдена теоретически, составляла цель нашей работы.

Наряду с теплопроводностью в пламени, в том числе и в зоне прогрева, происходит сильная диффузия; температура и другие физические константы, например теплопроводность, существенно меняются в зоне прогрева; поэтому вопрос о выборе констант в (3) требует особого внимания. Ниже подробно будут изложены экспериментальные результаты и расчеты.

Здесь отметим особо работы по искровому воспламенению Льюиса и Эльбе [10, 11], появившиеся по окончании нашей работы. В них исследовано воспламенение смесей метана с воздухом и кислородом; изучено влияние расстояния между электродами (что нами не делалось). Но Льюис и Эльбе не измеряли коэффициента полезного действия искры. Наряду с

* Известно, что у газов λ и C_p не зависят от давления; ρ пропорционально давлению.

измерением энергии, необходимой для воспламенения, Льюис и Эльбе измеряли ширину наименьшей щели, в которой еще может распространяться пламя.

Как было показано одним из авторов [12], предельный диаметр узких трубок, через которые еще может распространяться пламя, связан со скоростью пламени соотношением:

$$\frac{duC_p\rho}{\lambda} = \text{const}. \tag{5}$$

С помощью соотношения (2) можно сделать вывод:

$$d = \text{const}\,\delta. \tag{6}$$

Данные Льюиса и Эльбе подтверждают эти выводы.

В теоретической части работы Льюис и Эльбе также ищут зависимости которая не содержала бы в явном виде скорости реакции и исходила из наблюденной скорости пламени в исследуемых смесях. Исходное положение их расчета неверно: Льюис и Эльбе полагают, что в зоне прогрева в пламени сумма тепловой и химической энергии имеет максимум. В действительности, в смеси метана с воздухом или кислородом в зоне прогрева наряду с поступлением тепла из зоны реакции одновременно происходит диффузионный отвод метана в зону горения, так что суммарная энергия постоянна или даже имеет слабый минимум. Льюис и Эльбе исходят из того, что для воспламенения нужно подать системе избыток энергии, содержащийся в зоне прогрева такого наименьшего шарика пламени, который сможет дальше распространяться сам. В действительности, подать тепло нужно лишь для того, чтобы началась быстрая реакция. В принципе можно было бы воспламенить взрывчатую смесь, не подавая энергию извне, а вводя катализатор, способный вызвать реакцию при начальной температуре. В этом случае разогрев произошел бы за счет химической энергии смеси; полная энергия смеси не изменилась бы и тем не менее возникло бы пламя.

Льюис и Эльбе выводят весьма громоздкие «точные» формулы, совершенно не соответствующие грубости исходных предположений, и из сопоставления их с опытом считают возможным «найти» температуру T_1 начала реакции в пламени, которая колеблется от 1300 до 115° С.

Для последнего результата они ищут объяснения в цепной теории. Таким образом, в формулы Льюиса и Эльбе наряду со скоростью пламени входит неизвестная заранее величина T_1.

Задача установления однозначной связи энергии воспламенения со скоростью пламени оказалась невыполненной Льюисом и Эльбе вследствие того, что они исходили из неправильных предположений о распределении энергии в пламени.

В действительности, как будет показано ниже, результаты Льюиса и Эльбе неплохо согласуются с нашими формулами; особенности смесей с избытком горючего, которые потребовали от Льюиса и Эльбе необоснованного предположения о начале быстрой реакции при 115° С, естественно, объясняются образованием водорода в продуктах горения и диффузией водорода в зону прогрева.

Методика эксперимента

Искра, используемая для поджигания взрывчатой смеси, получалась от высоковольтной установки, схематически изображенной на рис. 1. Высокое напряжение, получаемое на зажимах повышающего трансформатора *1*, выпрямлялось кенотроном КР-110 *2*. Выпрямление однополупериодное. Выпрямленный ток подавался на обкладки конденсатора фильтра *5* в 2μF. С конденсатора фильтра выпрямленное и сглаженное высокое напряжение подавалось на катод кенотрона КР-110 *6*, служащего в качестве высокоомного сопротивления. Катод кенотрона *6* питался от отдельного понижающего трансформатора *7*, имеющего реостат *8* в цепи первичной обмотки. Изменяя при помощи реостата *8* силу тока в первичной обмотке питающего трансформатора, мы тем самым изменяли накал катода кенотрона *6*, а следовательно, и его

анодный ток. С анода кенотрона *6* высокое напряжение подавалось на обкладки сменного конденсатора *9*, который разряжался по достижении пробивного потенциала на искровой промежуток в реакционном сосуде *10*. Параллельно искровому проме-

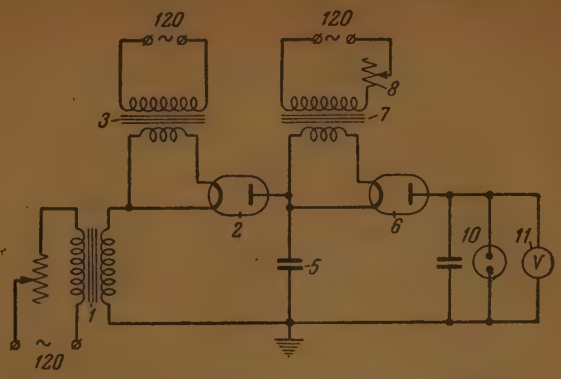


Рис. 1. Схема установки для получения конденсированной искры высокого напряжения

жутку включен высокоомный (с внутренним сопротивлением $25 \cdot 10^6\ \Omega$) электромагнитный вольтметр *11* на 5 kV, которым измерялось напряжение пробоя *. Максимальное достижимое напряжение регулировалось при помощи реостата *4*, включенного в цепь первичной обмотки повышающего трансформатора. Величина емкости сменных конденсаторов *9* измерялась на мостике емкостей с хорошей степенью точности. Установка, на которой производились опыты, схематически изображена на рис. 2. Здесь *1* — колба для составления и хранения взрывчатой смеси, *3* — манометр,

Рис. 2. Схема установки для изучения искрового зажигания взрывчатых газовых смесей

4 — взрывной сосуд с искровым промежутком, *5* — манометр Мак Леода. *2* и *6* — ловушки, охлаждаемые по мере надобности жидким кислородом. Взрывной сосуд представлял собой толстостенную стеклянную колбочку с впаянными в нее платиновыми проволочками, имеющими на концах небольшие, диаметром 1—1,5 мм, шарики, образующие искровой промежуток; длина искрового промежутка около 0,4 мм.

В опытах со смесями $CO + O_2$ применялся взрывной сосуд объемом в 57 см³; в опытах со смесями H_2 + воздух и $H_2 + O_2$ — объемом около 2 см³. Исходные смеси составлялись в запасной колбе (*1* на рис. 2) пропусканием исходных газов через склянки Дрекселя с серной кислотой и ловушку (*2* на рис. 2), охлаждаемую жидким кислородом. Водород и кислород брались из баллонов, воздух — комнатный, а CO получалась обычным методом — из муравьиной кислоты.

Техника постановки опыта была следующая. Взрывчатая газовая смесь перепускалась до нужного давления в предварительно эвакуированный (до 10^{-5} мм Hg) взрывной сосуд, затем при полностью введенном в цепи первичной обмотки повыша-

* Ток подбирался так, чтобы можно было удобно следить за постепенным повышением напряжения; при этом легко можно было заметить максимальное напряжение, достигнутое непосредственно перед пробоем.

ющего трансформатора реостате рубильниками включалась вся искровая установка. Затем реостат повышающего трансформатора постепенно выводился до момента проскока искры. Таким образом, мы постепенно повышали напряжение на искровом промежутке, непрерывно следя за величиной напряжения по вольтметру. В результате отдельного опыта фиксировалось напряжение в момент разряда и факт воспламенения или невоспламенения смеси. Если при данной емкости воспламенение не происходило, то опыт повторялся с увеличенной емкостью конденсатора; если в первом опыте происходило воспламенение, то продукты горения откачивались, и опыт повторялся с новой порцией смеси с меньшей емкостью.

В каждом опыте рассчитывалась тепловая энергия, выделяющаяся в газе при разряде по емкости C и измеренному напряжению V:

$$E_t = \frac{\eta}{2} CV^2 \qquad (7)$$

(E_t — в джоулях, C — в фарадах, V — в вольтах). В формуле (7) η — коэффициент полезного действия искры, т. е. отношение $\eta = E_t/E_e$, выделившейся в газе тепловой энергии E_t к электрической энергии E_e, запасенной в конденсаторе перед разрядом, $E_e = CV^2/2$.

Определение коэффициента полезного действия искры

Для определения η серия искр (от 10 до 2000) пропускалась через газообразный аммиак, помещенный в реакционный сосуд. После опыта сосуд соединялся с ловушкой, погруженной в жидкий кислород, и Мак Леодом измерялось давление N_2 и H_2, получившихся при разложении аммиака. Задавшись определенными предположениями об энергии, необходимой для разложения аммиака, находим η для разных условий. В результате определялась минимальная энергия искры, необходимая для воспламенения смеси данного состава при данном давлении. Полученные экспериментальные данные служили исходными точками для построения кривых зависимости минимальной энергии искры от состава смеси или (при постоянном составе смеси) от давления.

Результаты опытов по определению к. п. д. искры

При определении к. п. д. искры мы исходим из предположения, что разложение аммиака происходит при 1000°C, так что для разложения моля аммиака необходимо затратить, кроме энергии разложения (11 ккал/моль), еще и энергию нагрева до 1000°C (около 12 ккал/моль), а всего 23 ккал/моль.

Зная объем реакционного сосуда, ловушки и Мак Леода, легко было подсчитать, что при этом предположении в большинстве опытов для достижения парциального давления $N_2 + H_2$, равного 1 мм, необходима затрата 0,165 кал, т. е. 0,66 джоуля.

В первой серии ($P_{NH_3} = 380$ мм, $C = 0{,}58$ μF) показано, что η практически не зависит от числа пропущенных искр (табл. 1).

Таблица 1

Количество пропущенных искр	Среднее напряжение в V	Энергия разряда конденсатора E_e в J	Парциальное давление ($N_2 + H_2$) в системе P, мм	к. п. д. искры η
1	2 000	1,16	0,063	0,0384
9	1 850	8,92	0,546	0,0433
26	1 920	27,8	1,63	0,0414
48	1 850	47,7	2,94	0,0437
		Среднее . . .		0,0417

Не приводя отдельных экспериментальных величин (числа искр, парциального давления, напряжения и т. д.), дадим сводную таблицу (табл. 2) зависимости к. п. д. от давления газа в сосуде P и емкости конденсатора C.

Строки соответствуют постоянным давлениям, показанным слева, столбцы — постоянной емкости (показанной сверху), в клетках—значения η.

Как видно из табл. 2, η растет медленно с увеличением P и с уменьшением C. Приведенной таблицы достаточно для того, чтобы интерполяцией определить η в условиях опытов по воспламенению.

Таблица 2

P, мм Hg \ C, μF	0,0026	0,009	0,045	0,068	0,58	4,0
40	0,114	0,083	0,0415	0,0433	0,0214	0,0202
100	—	—	—	—	0,0298	—
380	0,142	0,121	0,0540	0,0472	0,0433	0,0249
760	—	0,0795	—	—	0,0414	0,0250

Несколько ориентировочных опытов было проделано с разложением N_2O; после вымораживания неразложенного N_2O определялось парциальное давление ($N_2 + O_2$). В этом случае разложение сопровождается выделением энергии в количестве 19 ккал/моль.

Однако N_2O не способна к самостоятельному горению, поэтому затрата энергии, необходимая для быстрого разложения N_2O, превышает выделение энергии при разложении.

Приняв произвольно затрату энергии 23 ккал/моль и не учитывая тепла, выделяющегося при реакции, мы получили следующие результаты:

P, мм Hg \ C, μF	0,068	4,0
50	0,03	0,032
760	0,10	0,083

Сильная зависимость к. п. д. от давления в случае N_2O, возможно, связана с тем, что при высоком давлении используется часть энергии, выделяющейся при разложении N_2O. В дальнейшем мы пользуемся более надежными данными, полученными по разложению NH_3. Сопоставление зависимости к. п. д. от емкости для разных расстояний между электродами с той точностью, которую дают наши опыты, показало, что к. п. д. не зависит от расстояния между электродами. Эта зависимость для трех искровых промежутков выражается общим уравнением:

$$\eta = 3{,}3\,C^{-0{,}24}, \tag{8}$$

где η — в процентах, C — в микрофарадах; формула относится к давлению 380 мм. Сравнивая к. п. д. при разном расстоянии между электродами, но при данной емкости, следует иметь в виду, что пробивное напряжение растет с увеличением промежутка (0,4 мм — 2 kV; 1,1 мм — 2,6 kV; 2,2 мм — 3,8 kV), поэтому при равном запасе электрической энергии в конденсаторе в момент пробоя в случае большого промежутка нужна меньшая емкость, к. п. д. больше, выделяющаяся в газе тепловая энергия больше, чем при разряде равной электрической энергии на меньшем промежутке.

Результаты опытов по воспламенению искрой

Остановимся прежде всего на вопросе о воспроизводимости измерений. Очевидная трудность заключается в известной плохой воспроизводимости пробивного напряжения при данном расстоянии между электродами; в соответствии с этим при одних и тех же внешних условиях (давление и состав смеси, емкость конденсатора и расстояние между электродами) воспламенение смеси иногда происходит, иногда не происходит. Если бы результат опыта откладывался в зависимости от емкости конденсатора, то такие разные результаты пришлось бы рассматривать как неизбежную погрешность метода. Но так как мы измеряли пробивное напряжение в каждом опыте непосредственно для каждой отдельной искры, пробивающей взрывчатую смесь, нам удалось показать, что при равных условиях воспламеняют те искры, у которых V велико, а следовательно, велика и энергия E_e и E_f.

Приведем примеры.

Смесь 1,25% H_2+87,55% CO+11,2% O_2, P = 380 мм, C = 0,0026 μF; опыт № 53: V = 2650 V, E_e=9,1·10^{-3}j; результат положительный × (воспламенение произошло); опыт № 49; V = 2000 V, E_e =5,2·10^{-3}J; результат отрицательный ○ (смесь не воспламенилась). Таким образом, в зависимости от энергии искры результат меняется вполне закономерно.

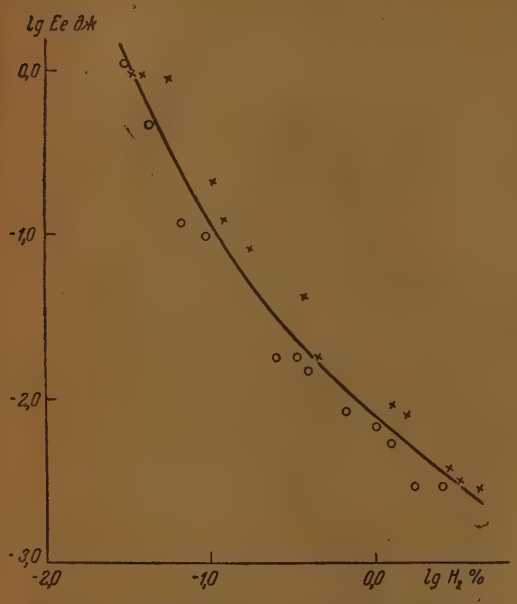


Рис. 3. Зависимость минимальной воспламеняющей смесь энергии искры от процентного содержания водорода. Исходная смесь 89% CO+ +11% O_2 (водород замещает часть CO), P=380 мм

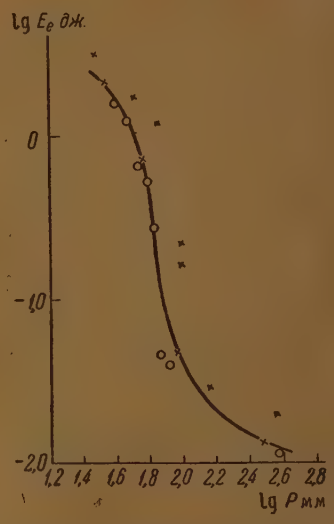


Рис. 4. Зависимость минимальной воспламеняющей смесь энергии искры от давления. Смесь: 86,85% CO + + 2,15% H_2 + 11% O_2

Проведя серию опытов с различной емкостью конденсатора и меняя свойства смеси (например содержание % H_2, или давление), мы изображали результаты опыта на графике, на котором по оси абсцисс отложены на рис. 3— %H_2 при постоянном давлении P = 380 мм, на рис. 4, 5, 6 — давление для смеси данного состава (рис. 4 — 2,5% H_2, рис. 5 — 1% H_2, рис. 6 — 0,3% H_2). По оси ординат во всех случаях отложена электрическая энергия E_e*.

Как видно из графиков, область воспламенения (справа и сверху, большая энергия, много H_2, высокое давление) и область невоспламенения (слева и снизу) разделяются достаточно четко. На каждом графике мы проводим гладкую кривую, отделяющую одну область от другой; очевидно, что эта кривая — граница области воспламенения — дает при каждых данных условиях (данном составе смеси, %H_2, давлении) минимальную энергию, необходимую для воспламенения или, что то же, максимальную энергию искры, способной проскочить через смесь без ее воспламенения. В дальнейшем при сопоставлении с теорией мы будем пользоваться только граничной кривой, не приводя исходных экспериментальных данных.

* Результаты опыта отмечаются условными знаками: через × — воспламенение; через ○ — отсутствие воспламенения.

Отметим, что вследствие разброса данных нет полного их внутреннего согласования: например, энергия, необходимая для воспламенения смеси 2,15% H_2 (при $P = 380$ мм), взятая по кривой зависимости от давления P, равна $11 \cdot 10^{-3}$ J, а по кривой зависимости от $\%H_2$ (при $P = 380$ мм) равна $4 \cdot 10^{-3}$ J.

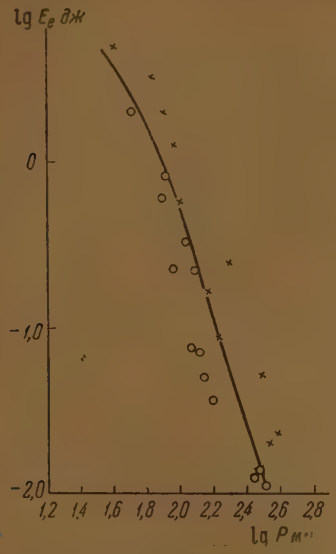


Рис. 5. Зависимость минимальной воспламеняющей смесь энергии искры от давления. Смесь: 88% CO + 1% H_2 + 11% O_2

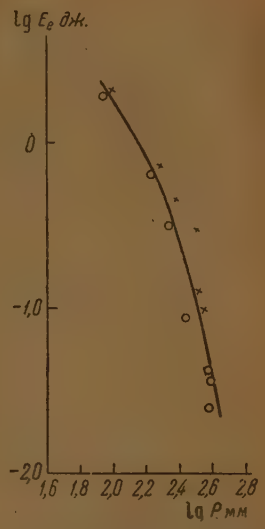


Рис. 6. Зависимость минимальной воспламеняющей смесь энергии искры от давления. Смесь: 88,7% CO + 0,3% H_2 + 11% O_2

В связи с тем, что исследуемые величины изменялись в широких пределах, графики составлены в логарифмических координатах. Графики 3—6 относятся к одному расстоянию между электродами 0,4 мм и к одной и той же основной смеси 88,8% CO + 11,28% O_2, в которой разное количество CO замещено водородом.

Небольшое число опытов, проделанных с той же смесью при 0,3% H_2 и другом расстоянии между электродами, привели к выводу, что необходимая для воспламенения электрическая энергия уменьшается приблизительно на 35% при увеличении расстояния от 0,4 до 1,1—2,2 мм.

Приводим также отдельные данные для смесей водорода с воздухом при $P = 760$ мм (табл. 5).

Наконец, для гремучей смеси $2H_2 + O_2$ при атмосферном давлении воспламенение происходило даже при отсутствии специально поставленного конденсатора за счет емкости подводящих проводов. Эта емкость составляет приблизительно $7 \cdot 10^{-4}$ μF; при этом V не измерялось, но по аналогии с другими смесями $V \sim 3000$ V, что дает воспламенение при $E_e = 6{,}3 \cdot 10^{-4}$ J; минимальная энергия, очевидно, еще меньше, но нами не могла быть измерена.

Скорость пламени исследованной смеси

Скорость пламени смеси 88,8% CO + 11,2% O_2 в зависимости от давления и от содержания H_2 (замещающего часть CO) была измерена в нашей лаборатории Г. А. Барским [4]. Измерения для этой смеси производились им по методу фотографирования распространения пламени на вращаю-

Таблица 3

Искровой промежуток h, мм	Давление P, мм Hg	Емкость конденсатора $C \cdot 10^{-9}$, F	Пробивное напряжение V, kV	Энергия конденсатора $E_e \cdot 10^3$ J	Воспламенение +, невоспламенение —
1,1	360	9,0	3,23	46,9	+
	335	9,0	2,91	38,1	—
	224	68	2,90	284	+
	201	68	2,90	284	—
2,2	280	9,0	4,92	108,8	+
	280	9,0	4,03	73,2	—
	202	68	3,33	371	+
	190	68	3,33	371	—

Энергия, необходимая для воспламенения при данном P, интерполированная по данным табл. 3 и кривой рис. 6

$P = 200$ мм					$P = 300$ мм				
h, мм	$C \cdot 10$ F	$E_e \cdot 10^{-3}$, J	η, %	$E_t \cdot 10^{-3}$, J	h, мм	$C \cdot 10^{-9}$, F	$E_e \cdot 10^{-3}$, J	η, %	$E_t \cdot 10^{-9}$, J
0,4	245	250	3,6	16,2	0,4	45	90	6,5	5,9
1,1	68	310	5,0	15,5	1,1	9	75	10	7,5
2,2	68	310	5,0	15,5	2,2	9	75	10	7,5

Таблица 4

% H, в смеси	Емкость конденсатора $C \cdot 10^{-9}$, F	Пробивное напряжение V, kV	Энергия конденсатора $E_e \cdot 10^{-3}$, J	Скорость распространения пламени u, см/сек *	Воспламенение + невоспламенение —
20	0,110	3,25	0,58	380	+
	0,105	3,25	0,556		—
29,4	0,110	2,85	0,448	1580	+
	0,09	2,85	0,367		—
65	5,46	1,6	7,0	668	+
	5,16	1,6	6,6		—

* По экспериментальным данным Михельсона [9] (пересчитано на u_b).

щуюся пленку при центральном зажигании в шаровом сосуде. Для измерений использовался начальный период распространения (путь пламени 20 мм при радиусе сосуда 63 мм), когда давление не успевает еще заметно измениться. При этом продукты горения, окружающие точку воспламенения, находятся в покое, а расширение смеси при горении вызывает движение несгоревшей смеси, окружающей пламя. Таким образом, измерение наклона следа пламени дает скорость пламени относительно покоя-

щихся продуктов горения u_b. В дальнейшем мы пользуемся именно этой величиной.

Данные Г. А. Барского можно представить в виде интерполяционной формулы:

$$u_b = 81\sqrt{H_2}\sqrt{P}, \tag{9}$$

здесь u_b дано в см/сек, H_2 — в %, P — в мм.

В табл. 5 и 6 дано сравнение первичных экспериментальных данных Г. А. Барского с расчетом по интерполяционной формуле, выведенной из этих же данных. Данные Барского расположены в виде двух серий опытов: влияние %H_2 при $P = 200$ мм и влияние P при 0,9 % H_2; в опыте с 0,9 % H_2 в первой серии, повидимому из-за случайной ошибки измерения, расхождение больше, чем в других опытах. Возможно также небольшое различие в составе смеси в двух сериях.

Таблица 5

$P = 200$ мм

% H_2	0,044	0,111	0,445	0,89	2,225	4,45	11,12
u_b эксп.	56,4	76	140	161,5	466,6	600	875
u_b вычисл.	60	95	188	267	422	597	948

Таблица 6

0,9% H_2

P, мм	300	250	200	150	100	75	50	30	25
u_b эксп.	326 332 341	— 326 —	308 306 —	288 301 289	268 246 —	250,1 — —	209 232 —	— 195,5 —	— 172 —
u_b вычисл.	320	306	289	269	243	226	204	180	172

В дальнейшем при обработке наших опытов мы пользовались величиной u_b, найденной по интерполяционной формуле, сглаживающей разброс отдельных измерений.

Сравнение результатов опыта с теорией

Как было изложено ранее, мы ожидаем, что минимальную воспламеняющую энергию искры можно представить как энергию, необходимую для нагрева до температуры горения шарообразного объема, радиус которого R пропорционален δ — ширине зоны прогрева в стационарном пламени. Сопоставление теории с опытом мы будем проводить именно путем сравнения R и δ для различных исследованных смесей.

Расчет величины R, т. е. радиуса шара, который может быть нагрет до температуры горения, ведется по формуле:

$$\frac{4}{3}\pi R^3 \cdot \rho_b' \cdot C_P (T_b - T_0) = \frac{4}{3}\pi R^3 \cdot Q \cdot \rho_b' = E_i = E_e \cdot \eta, \tag{10}$$

где ρ'_b — плотность смеси при заданном давлении и температуре горени T_b, Q — удельная (на грамм) теплота горения. Для рассматриваемой смес 88,8 % CO + 11,2 % O_2 теплота горения Q равна 15,1 ккал/моль = 2230 J/г Температура горения T_b по термодинамическому расчету T_b = 2100° K Плотность смеси при температуре горения равна ρ'_b г/см³= $=2{,}15\cdot10^{-6}\cdot P$ мм.

Произведение $Q.\rho'_b$ не зависит от содержания H_2 в смеси. Окончатель но получим (R — в см, E_e—в J, P — в мм)

$$R=\sqrt[3]{\frac{3}{4}\pi\frac{E_e\cdot\eta}{Q\cdot\rho_b'}}=7{,}8\sqrt[3]{\frac{E_e\cdot\eta}{P}}. \qquad (11$$

При расчете величины δ мы исходим из представления о том, что в пламен главную роль играет область, близкая к температуре горения T_b. Поэтом мы находим величину, характеризующую распределение температуры имен но вблизи T_b, подставляя в общее выражение δ значения физически констант, относящихся к продуктам горения при температуре T_b*.

Таким образом, для дальнейшего мы вычисляем δ по формуле:

$$\delta=\frac{\lambda_b}{\rho_b C_{Pb} u_b}. \qquad (12$$

При расчете состава продуктов горения ввиду наличия большого избы ка CO мы полагаем, что H_2 с кислородом практически не реагирует.

Произведение $\rho_b\cdot u_b$ представляет собой количество вещества, сг рающего в единицу времени на 1 см² поверхности пламени (тождестве но $\rho_b\cdot u_b=\rho_n\cdot u_n$). Реакция происходит при наиболее высокой температур т. е. в зоне, близкой по температуре к продуктам горения. Вследств подобия поля температуры и поля концентрации состав газа в зо реакции и в примыкающей к ней зоне прогрева также близок к соста продуктов горения.

Имея в виду именно эту наиболее важную область, мы рассчитываем для продуктов горения, находящихся при температуре T_b, и обозначае эту величину λ_b. Расчет производим по известному составу, приближен считая, что при комнатной температуре теплопроводность смеси газов р на средневзвешенной по составу теплопроводности отдельных компоне тов смеси; пересчет к температуре горения производим по формуле Се зерленда, полагая C = 150. Для подробно исследованных смесей избытком CO, (T_b = 2100° K) λ_b меняется мало и равна в среднем 22·10 теплопроводность смеси начального состава мало отличается от теплопр водности продуктов при равной температуре. Различие больше д смесей H_2 + воздух и для исследованных Льюисом и Эльбе смес CH_4 + O_2. В случае этих смесей для сравнения мы нашли также λ' (тепл проводность исходной смеси при T_b) и соответствующее δ' (по формуле (12

Результаты всех опытов сведены в один общий график (рис. 7), на к тором по оси ординат отложен lg R мм, по оси абсцисс lg δ мм.

Несмотря на значительный разброс данных (разброс измеряемой вел чины E даже больше, чем разброс R на графике, так как $R\sim\sqrt[3]{E}$), гр фик вполне отчетливо показывает закономерное возрастание R при увел чении δ. В области больших R и δ приближенно можно считать

$$R=3\delta, \qquad (1$$

* Согласно цитированным работам [7, 8] в той же зоне, где температура близка T_b, состав газа также близок к составу продуктов горения.

что приводит к формуле:

$$E_e = \frac{12\pi}{\eta} \cdot Q \frac{\lambda_b^3}{u_b^3 C_{Pb}^3 \rho_b^2}. \qquad (14)$$

Заметим, наконец, что в наиболее бедных водородом (медленно горящих) смесях при наиболее низких давлениях нагреваемый искрой объем весьма велик: R до 6 мм при 1% H_2 и 50 мм Hg. Так как пробивное напряжение газа при низком давлении мало, то для воспламенения приходится применять огромную емкость—до 2 μF. Весьма возможно, что в ряде случаев измеренные пределы распространения пламени при низком давлении в действительности представляют собой пределы воспламенения и при дальнейшем усилении воспламенения могли бы быть сдвинуты. Для наблюдения распространения пламени необходимо применять достаточно большие сосуды (с линейным размером во много раз больше R).

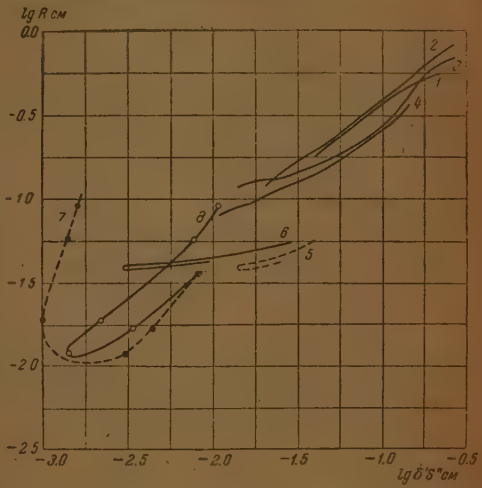


Рис. 7. Зависимость R и δ от состава взрывчатых газовых смесей. Переменное давление: *1* — смесь 88,7% CO+0,3 H_2 + + 11% O_2; *2* — смесь 88% CO+1% H_2 + 11% O_2; *3* — смесь 86,85% CO + 2,15% H_2+11% O_2; *4*—смесь (88,8 — n) % CO + 11,2% O_2+ +n% H_2, давление $P = 380$ мм, перем. % H_2; *5* — смесь H_2 + +воздух δ'; *6* — смеси H_2 + воздух δ''; 7 — смеси $CH_4 + O_2$ δ' (экспер, данные Льюиса и Эльбе); *8* — смеси $CH_4 + O_2$ δ'', (экспер. данные Льюиса и Эльбе)

Существенным подтверждением наших взглядов является близость и взаимное пересечение кривых, отвечающих разным % H_2; на этих кривых одинаковые δ получаются в том случае, если влияние содержание H_2 на скорость горения компенсировано влиянием давления на плотность газа. Совпадение R при одинаковых δ показывает, что наши представления правильно описывают влияние различных химических (скорость горения) и физических (плотность газов) факторов на воспламенение.

Значительные отклонения от простого соотношения $R = 3\delta$ наблюдаются в области малых R и δ, когда δ меньше, а R сравнимо с размерами искрового промежутка; в этом случае, повидимому, неправильны идеализированные предположения о сферической симметрии нагретого объема.

На примере нескольких точек, относящихся к водородным смесям и к смесям, исследованным Льюисом и Эльбе ($CH_4 + O_2$), видно, что расчет по δ'' укладывается лучше в общую закономерность, чем расчет по δ'. Другими словами, учет наличия H_2 в продуктах горения смесей с избытком метана позволяет объяснить увеличение R и более трудное воспламенение этих смесей физическими факторами — большой теплопроводностью газовых смесей, содержащих H_2. При пересчете данных Льюиса и Эльбе мы условно принимали к. п. д. равным единице (так как они пользовались воздушными конденсаторами без диэлектрических потерь); учет к. п. д. снизит значения R для исследованных ими смесей, приближая их к формуле $R = 3\delta$.

Напомним, что Льюис и Эльбе при своих расчетах пользовались теплопроводностью исходной смеси (т. е. рассчитывали δ'); именно поэтому они пришли к выводу о существенном отличии входящей в их расчет температуры воспламенения смесей с избытком метана.

Фотографическое исследование воспламенения

Нами был получен ряд снимков процесса искрового воспламенения, а также искр, не воспламеняющих смесь.

Снимки были сделаны со смесью 88,7% CO + 11% O_2 + 0,3% H_2 (дающей наименьшую u_p и наибольшее δ при данном давлении) в интервале P от 100 до 400 мм. Снимки производились на вращающуюся фотопленку, скорость пленки около 5 м/сек, уменьшение изображения в 5 раз; колба закрывалась экраном со щелью шириной до 4 мм. В некоторых опытах с большой энергией искры ширина щели против искры уменьшалась до 0,5 мм. Электроды расположены перпендикулярно оси объектива и перпендикулярно щели. При энергии искры, достаточной для воспламенения, наблюденный радиус светящегося шарика в среднем в 1,3 раза больше вычисленной величины R. Повидимому, здесь играет роль выделение в искре химической энергии реакции, так как в холодных продуктах горения при равной плотности газа и равной мощности искры радиус светящегося шарика в 1,8 раза меньше радиуса шарика горящей смеси, т. е. в 1,4 раза меньше вычисленного R.

Крайне любопытно первоначальное уменьшение радиуса шара в зависимости от времени даже в ходе тех опытов, в которых воспламенение произошло; повидимому, в этот первый период потеря энергии излучением раскаленного газа в середине объема, нагретого искрой, больше, чем выделение энергии реакции на поверхности искры.

Поэтому в первом периоде охлаждение ведет к сжатию и нагретый газ движется к центру, увлекая с собой пламя; лишь в следующей стадии начинается распространение пламени с приблизительно постоянной скоростью.

Ни в одном случае не наблюдается полный перерыв свечения; однако между проскоком искры и закономерным распространением пламени есть интервал времени, во время которого шарик пламени мал, светящийся слой тонок, поэтому интенсивность свечения мала. При недостаточной чувствительности фотоматериалов можно было бы прийти к выводу о существовании периода индукции. Следует признать, что наблюденная на снимках картина не разъяснена нами в деталях; к сожалению, очень трудно получить отчетливый со всеми деталями снимок слабого пламени при сильном засвечивании соседних участков конденсированной искрой.

Выводы

1. Дана теоретическая зависимость минимальной энергии, необходимой для искрового воспламенения взрывчатой смеси, от физических свойств смеси, продуктов горения и скорости пламени; скорость пламени характеризует скорость химической реакции в пламени.

2. Экспериментально исследовано воспламенение смеси окиси углерода с кислородом в зависимости от содержания водорода (влияющего на скорость пламени) и от давления смеси.

3. Полученные данные удовлетворительно согласуются с теоретической зависимостью и приводят к соотношению $R = 3\,\delta$, где R — радиус шара, который может быть нагрет искрой до температуры горения, δ — ширина зоны прогрева в пламени; это соотношение позволяет рассчитать энергию искры, необходимую для воспламенения смеси с известной скоростью горения.

Академия Наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
17.III.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Соболев, ЖЭТФ, **13**, 5, 137, 1943.
2. К. С. Вульфсон, Известия АН, серия физич., **9**, № 3, 239, 1945.
3. H. Coward a. E. G. Meiter, JACS, **49**, 396, 1927.
4. Г. А. Барский, Дисс., Ин-т хим. физ. АН СССР, 1945.
5. W. Jost, Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen.
6. H. G. Landau, Chem. Rev., **21**, S. 245, 1937.
7. Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий, Журн. физ. хим., **12**, 100, 1938.
8. Я. Б. Зельдович, Теория горения и детонации газов, АН СССР, 1944.
9. В. А. Михельсон, Собр. соч., т. I, Изд. «Новый агроном», 1930.
10. V. Lewis a. G. Elbe, J. Ch. Ph., **15**, 798, 1947.
11. V. Lewis a. G. Elbe, Trans. ASME, **70**, 307, 1948.
12. Я. Б. Зельдович, Теория предела, ЖЭТФ, **11**, 159, 1941.

О СВЯЗИ МЕЖДУ СТРОЕНИЕМ ВИНИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ СПОСОБНОСТЬЮ К ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Х. С. Багдасарьян

Способность к полимеризации виниловых соединений в зависимости от их строения впервые систематически изучалась С. В. Лебедевым [1]. В дальнейшем она была предметом многочисленных исследований [2]. Тем не менее установленные факты и отдельные эмпирические закономерности до настоящего времени не получили удовлетворительного объяснения. Больше того, самый вопрос о связи между строением виниловых соединений и их способностью к полимеризации нередко ставится в очень неясной форме, которая не может способствовать ее разрешению.

В настоящей работе дается в общем виде рациональная формулировка интересующей нас проблемы и рассматриваются некоторые ее частные вопросы.

Связь между строением виниловых соединений и их способностью к полимеризации можно рассматривать с термодинамической и кинетической точек зрения.

Термодинамическая точка зрения

Необходимо прежде всего выяснить вопрос: для каких мономеров возможно образование высокополимеров * независимо от способа их получения. Так как полимеризация сопровождается уменьшением энтропии на 25—35 кал/град, то энтропийный член в выражении для изменения свободной энергии при 300 ° К составляет 7,5—10 ккал. Отсюда следует, что образование высокополимеров возможно лишь для мономеров, у которых теплота полимеризации не меньше 7,5—10 ккал. В табл. 1 приведены теплоты полимеризации для некоторых мономеров. Так как величины, полученные разными авторами, несколько отличаются друг от друга, то для удобства сравнения они сгруппированы в две колонки. Теплоты полимеризации соответствуют реакции:

$$(\text{мономер})_{\text{жидк.}} \rightarrow (\text{полимер})_{\text{раств.}}$$

Если принять одинаковые значения для теплоты испарения мономера и теплоты испарения полимерной молекулы (в расчете на одно мономерное звено), то данные табл. 1 могут быть подвергнуты теоретическому обсуждению.

Довольно значительные различия в теплотах полимеризации вызваны двумя факторами:

а) потерей энергии сопряжения связей (энергии «резонанса») при полимеризации. Если принять энергию сопряжения в винилацетате равной нулю, то уменьшение теплоты полимеризации в ряду метилакрилат, бутадиен, стирол приблизительно соответствуют потере энергии сопряжения при полимеризации этих мономеров;

б) внутримолекулярными натяжениями, возникающими в полимерных молекулах благодаря взаимодействию боковых заместителей в полимерной цепи (стерический эффект). Низкие значения теплоты полимеризации для метакриловой кислоты, метилметакрилата, хлористого винилидена и изобутилена обязаны именно этому эффекту [4].

---

* Под высокополимером понимается молекула, состоящая не менее чем из четырех мономерных звеньев.

Таблица 1

Теплоты полимеризации

Мономер	Теплота полимеризации, ккал / моном. един.	
Винилацетат	21,3 [3]	—
Метилакрилат	18,7 [3]	20,2 [4]
Акриловая кислота	—	18,5 [4]
Изопрен	—	17,9 [4]
Бутадиен	—	17,8 [5]
Винилцианид	17,3 [3]	—
Стирол	16,1 [3]	16,7 [6]
Метакриловая кислота	—	15,8 [4]
Хлористый винилиден	14,4 [3]	—
Изобутилен	—	12,8 [4]
Метилметакрилат	11,6 [3]	12,9 [4]

Таким образом, построение полимеров из монозамещенных этиленов не встречает стерических препятствий; для 1,1-замещенных наблюдается значительный стерический эффект, снижающий теплоту полимеризации на 5—7 ккал. При введении в мономерную молекулу заместителей в положении 1,2 теплота полимеризации снижается настолько, что не может компенсировать энтропийного эффекта, и полимеризация становится термодинамически невозможной. Неспособность к полимеризации многих соединений типа $R_1HC=CHR_2$ (кротоновые соединения, стильбен, симметричный дихлорэтилен) связана именно с этим. Если, однако, молекулярный объем замещающей группы мал, то полимеризация возможна и для 1,2- и даже 1, 1, 2, 2-замещенных этилена (фторэтилены).

Связь между стерическим эффектом и способностью к полимеризации отмечалась различными авторами (Шорыгин и Шорыгина [2], Коршак и Самплавская [2]).

Некоторые виниловые соединения, не способные к высокомолекулярной полимеризации, образуют низкомолекулярные полимеры — димеры и тримеры. Структура этих соединений обычно отличается от структуры линейных высокополимеров, и их образование требует иных термодинамических условий.

В настоящей статье мы не касаемся интересного вопроса о термодинамически равновесном распределении полимеров по длине цепи.

Кинетическая точка зрения

Помимо вопроса о термодинамической возможности образования полимеров большой интерес представляет также знание зависимости скорости полимеризации от строения мономеров. Полимеризация—цепная реакция, и ее скорость определяется скоростями трех независимых процессов: инициирования, роста и обрыва цепей. Очевидно следует искать связи между строением мономеров и скоростями каждого из этих трех процессов. При этом необходимо строго различать полимеризацию, идущую через свободные радикалы от полимеризации, протекающей по ионному механизму.

В настоящей статье мы ограничимся рассмотрением реакций полимерных радикалов. Эти реакции представляют наибольший интерес для современного этапа развития теории полимеризационных процессов.

Для полимерных радикалов характерны три класса реакций:

1) реакции присоединения к полимерному радикалу других молекул или радикалов, 2) реакция присоединения атома водорода или галоида, отщепляемого от другой молекулы, 3) реакция отщепления атома водорода

или галоида, находящегося в β-положении к свободной валентности, с присоединением его к другой молекуле или радикалу.

Рассмотрим последовательно эти классы реакций.

Реакция присоединения к полимерному радикалу других молекул или радикалов

Из этого класса реакций наибольший интерес представляет реакция роста цепи, которую можно схематически изобразить так:

$$\sim\sim\sim A_R + B_M \rightarrow \sim\sim\sim B_R, \qquad (I)$$

где $\sim\sim A_R$ и $\sim\sim B_R$ — полимерные радикалы с конечной группой A и B, а $\sim\sim\sim B_M$ — мономер B. Таким образом, эта запись охватывает как совместную полимеризацию компонентов A и B, так и полимеризацию одного мономера (при замене B на A).

Реакция роста цепи для различных мономеров представляет группу однотипных реакций. Поэтому можно ожидать, что энергия активации этих реакций уменьшается при увеличении экзотермичности реакции (I) [7]. Тепловые эффекты различных реакций этого типа отличаются друг от друга на величину изменения энергии сопряжения связей $\Delta\varepsilon$, если исключить пока из рассмотрения мономеры, показывающие стерический эффект. Таким образом, можно думать, что, чем больше выигрыш (или чем меньше проигрыш) энергии сопряжения связей для написанной выше элементарной реакции, тем меньше энергия активации. В табл. 2 приведены значения $\Delta\varepsilon$ для различных реакций роста, протекающих при полимеризации винилацетата (ВА), метилакрилата (МА), стирола (С) и бутадиена (Б), как в однокомпонентных, так и в двухкомпонентных системах. При этом приняты следующие значения для энергии сопряжения: винилацетат 0, метилакрилат 3, бутадиен 5,8, стирол 4,8 ккал*; для соответствующих радикалов: винилацетат 0, метилакрилат 8, бутадиен (аллильный радикал) 19,4, стирол (бензильный радикал), 17,7 ккал **. Значения энергий сопряжения для бутадиена, стирола аллильного и бензильного радикалов взяты из работы Робертса и Скиннера [8]. Энергии сопряжения для метилакрилата и метилакрилатного радикала вычислены методы электронных пар.

Как видно, с наибольшей экзотермичностью протекают реакции присоединения к радикалам, мало стабилизованным сопряжением связей ($ВА_R$, $МА_R$) молекул мономера с относительно высокой энергией сопряжения ($Б_M$, $С_M$). Наименее экзотермичны реакции сильно стабилизованных радикалов ($С_R$, $Б_R$) с молекулами с малой энергией сопряжения ($ВА_M$, $МА_M$). Табл. 2 интересно сопоставить с рядами «активности мономеров», составленным по результатам анализа состава при совместной полимеризации [10]. Эти исследования привели к выводу, что по отношению к радикалам любого типа реакциеспособность мономеров падает в ряду: Б, С, МА, ВА. Как видно из табл. 2, в этом же ряду убывает и экзотермичность соответствующих реакций.

Исследование состава совместных полимеров не позволяет сопоставить скорости реакций для различных радикалов. Можно, однако, думать, что указанная связь между экзотермичностью и энергией активации имеет универсальный характер. Если так, то можно сделать следующее утверждение: энергия активации тем меньше, чем реакциеспособнее радикал (менее стабилизован сопряжениями связей) и чем реакциеспособнее мономер (более «активирован» благодаря сопряжению связей). Так как энергии сопряжения в мономере и соответствующем радикале изменяются симбатно, то наиболее активные мономеры дают наименее активные радикалы. При полимеризации одного мономера оба фактора, влияющие на энергию активации, действуют в противоположном направлении. Поэтому

* Энергия сопряжения двойной связи с бензольным кольцом.

** Энергия сопряжения свободной валентности с бензольном кольцом.

Таблица 2

Различия в экзотермичности $\Delta\varepsilon$ и вычисления энергии активации роста E_4 для различных реакций роста цепи

Реакция	$\Delta\varepsilon$, ккал	E_4*, ккал
$BA_R + Б_M$	+13,6	2,7
$BA_R + C_M$	+12,9	3,3
$MA_R + Б_M$	+ 5,6	—
$BA_R + MA_M$	+ 5,0	—
$MA_R + C_M$	+ 4,9	—
$BA_R + BA_M$	0,0	5,1
$MA_R + MA_M$	— 3	—
$C_R + Б_M$	— 4,1	6,3
$C_R + C_M$	— 4,8	6,7
$Б_R + Б_M$	— 5,8	6,5
$Б_R + C_M$	— 6,5	6,9
$MA_R + BA_M$	— 8,0	—
$C_R + MA_M$	—12,7	—
$Б_R + MA_M$	—14,4	—
$C_R + BA_M$	—17,7	7,9
$Б_R + BA_M$	—19,4	8,1

* Для реакции $BA_R + BA_M$ дана экспериментальная величина энергии активации, остальные величины вычислены.

скорость реакции $A_R + A_M$ должна быть промежуточной между скоростями реакций $A_R + B_M$ и $B_R + A_M$.

Антибатное соответствие между экзотермичностью реакции роста и ее энергией активации подтверждается и непосредственными расчетами энергии активации, которые могут быть сделаны при некоторых допущениях. Для вычисления энергии активации простейшей реакции этого типа:

$$\overset{\uparrow}{C}H_3 + CH_2 = CH_2 \longrightarrow CH_3 - CH_2 - \overset{\uparrow}{C}H_2 \qquad (II)$$

необходимо найти энергии начального и переходного состояний системы из трех атомов углерода. Эти состояния можно изобразить так:

$$\underset{1}{\overset{\uparrow}{C}} \quad \overset{\infty}{} \quad \underset{2}{C} \overset{1,33}{=} \underset{3}{C} \qquad \underset{1}{\overset{\uparrow}{C}} \cdots \overset{2,40}{\cdots} \underset{2}{C} \overset{1,40}{\cdots\cdots} \underset{3}{C}$$

Начальное состояние Переходное состояние

Стрелкой обозначен непарный электрон. Цифры и знак ∞ дают межатомные расстояния.

Энергия переходного состояния может быть вычислена по формуле Гейтлера — Лондона, если добавить к ней член U_σ, выражающий энергию σ-связи атомов 2—3.

$$U^+ = Q_{12} + Q_{23} + Q_{13} + \sqrt{A_{12}^2 + A_{23}^2 + A_{13}^2 - A_{12}A_{13} - A_{12}A_{23} - A_{23}A_{13}} + U_\sigma$$

Здесь Q_{12}, Q_{13}, A_{12}, A_{13} представляют кулоновские и обменные энергии σ-связи между атомами с соответствующими индексами, а Q_{23} и A_{23} — кулоновскую и обменную энергию π-связи между атомами 2 и 3. Таким образом $Q_{23} + U_\sigma = S_{23}$ и $A_{23} = J_{23}$ [9]. Пользуясь графиком функций

S и J и кривой Морзе для энергии связи C — C (принимая для кулоновской энергии 21% от общей), можно найти расстояния между атомами X_{12} и X_{23}, при которых энергия U^{+} минимальна. Если предположить, что в переходном состоянии атомы 1, 2, 3 образуют тетраэдрический угол (109°), то расчет дает $X_{12} = 2{,}30$ Å, $X_{23} = 1{,}37$ Å, и $U^{+} = 140{,}3$ ккал. Так как энергия начального состояния (изолированная двойная связь) равна 145 ккал, то энергия активации роста E_4 равна 4,7 ккал.

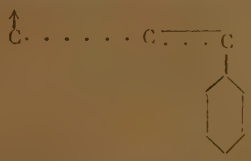
Если считать, что в переходном состоянии атомы расположены на одной линии, то $E_4 = 1{,}5$ ккал. Экспериментальная величина ее равна ~ 3 ккал.

Таким образом, совпадение с расчетными величинами можно считать удовлетворительным.

Для реакций роста с участием молекул, имеющих сопряженные системы связей, энергию активации можно оценить, если предположить, что замещающие группы влияют на энергию активации, лишь снижая энергию начального и переходного состояний на величину энергии сопряжения. Рассмотрим, например, реакцию

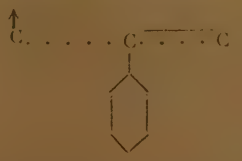
$$BA_R + C_M \rightarrow C_R. \qquad (III)$$

Энергия переходного состояния снижается по сравнению с реакцией (I) на величину энергии сопряжения связей в «радикале»:



Расчет, произведенный исходя из этой идеи, дает для энергии активации роста цепи величины, приведенные в табл. 2*. При этом для реакции $BA_R + BA_M$ принята экспериментальная величина энергии активации 5,1 ккал **.

Если присоединение молекулы стирола происходит другим концом, то в переходном состоянии возникает конфигурация



Расчет дает для энергии активации величину на 3,4 ккал, большую чем при первом способе присоединения. Это различие в энергиях активации обеспечивает регулярный характер построения полимерной цепи, при котором присоединение молекул стирола практически всегда происходит со стороны группы CH_2. В табл. 2 энергии активации даны для наиболее выгодного присоединения мономерной молекулы.

Сделанные расчеты правильно передают влияние энергии сопряжения связей в начальном и переходном состоянии на энергию активации. Это видно из того, что ряды по вычисленным энергиям активации и экзотермичности правильно передают антибатность изменений этих величин,

* Менее точный вариант расчета и полученные при помощи него результаты были опубликованы раньше [12].

** Это следует из наших данных по фотополимеризации винилацетата [11]. В цитированной работе в результате арифметической ошибки указана неправильная величина 6,2 ккал. Помещенный в статье график зависимости $\lg V/V_0$ от $1/T$ не содержит ошибок.

причем оба ряда находятся в соответствии с рядом «активности мономеров», установленном из экспериментальных данных. Абсолютные значения вычисленных энергий активаций, повидимому, мало отличаются от истинных.

Следует заметить, что те мономеры, теплота полимеризации которых понижена благодаря стерическим затруднениям, должны обладать повышенной энергией активации. Очевидно, что стерические препятствия затрудняют как образование полимера, так и (в меньшей степени) переходного состояния.

Реакция захвата атома водорода или галоида

Эта реакция протекает по схеме

$$\sim\!\sim\!\sim - CH_2 - \overset{\uparrow}{\underset{R_1}{CH}} + HR_2 \rightarrow \sim\!\sim\!\sim - CH_2 - \underset{R_2}{CH_2} + \overset{\uparrow}{R_2}. \qquad \text{(IV)}$$

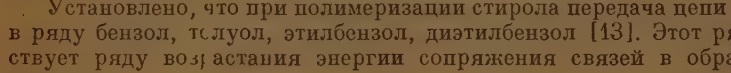
Радикал $\overset{\uparrow}{R_2}$ может или начать новую цепь

$$\overset{\uparrow}{R_2} + CH_2 = \underset{R_1}{CH} \rightarrow R_2 - CH_2 - \overset{\uparrow}{\underset{R_1}{CH}} \qquad \text{(V)}$$

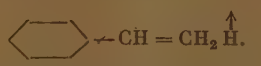
или вступить в какие-либо другие реакции, например рекомбинировать с полимерным радикалом или с другим радикалом R_2. Если радикалы R_2 преимущественно реагируют по схеме (V), то молекула HR_2 является передатчиком цепи. Если реакция (V) протекает с малой эффективностью, то HR_2 — ингибитор*.

Рассмотрим, как зависит эффективность этих реакций от строения полимерных радикалов и молекул HR_2. Энергия активации реакций (IV) и (V) понижается при увеличении экзотермичности этих реакций. Последняя величина целиком определяется изменением энергии сопряжения, она тем больше, чем больше энергия сопряжения продуктов реакции и чем меньше энергия сопряжения исходных веществ.

Установлено, что при полимеризации стирола передача цепи возрастает в ряду бензол, толуол, этилбензол, диэтилбензол [13]. Этот ряд соответствует ряду возрастания энергии сопряжения связей в образующихся радикалах



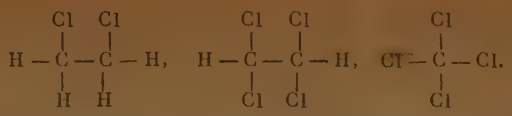
Энергия сопряжения этилбензольного радикала выше, чем бензольного, благодаря дополнительным «структурам» типа



Еще выше энергия сопряжения диэтилбензольного радикала благодаря появлению дополнительных «структур» типа

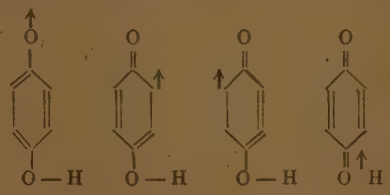
Еще более эффективно происходит передача цепи через хлорзамещенные соединения, возрастая в ряду

* Мы не проводим различия между «ингибиторами» и «замедлителями» [14].



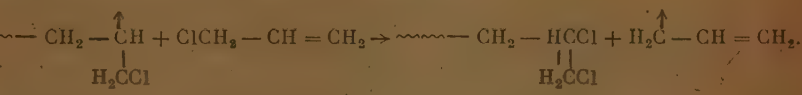
В этом случае реакция (IV) осуществляется путем перехода атома хлора от указанных соединений к полимерному радикалу. Это уменьшает энергию активации, так как связь C — Cl слабее связи C — H. Увеличение эффективности передачи цепи в написанном выше ряду несомненно связано с уменьшением прочности связи C — Cl.

Очевидно, реакция (IV) еще более эффективно должна протекать с радикалами более реакциеспособными, чем полистирольный радикал, например с поливинилацетатным или полихлорвинильным радикалами, тогда как реакция (V) с соответствующими мономерами должна протекать менее эффективно, чем со стиролом. Таким образом, следует ожидать следующей закономерности: те соединения, с которыми реакция (IV) протекает наиболее эффективно, могут оказаться ингибиторами при полимеризации мало реакциеспособных мономеров, тогда как при полимеризации реакциеспособных мономеров они будут передатчиками цепи. Эта закономерность позволяет понять поведение гидрохинона. Установлено, что гидрохинон является передатчиком цепи при полимеризации стирола и метилметакрилата [15] и ингибитором при полимеризации винилацетата [11]. Реакция (IV) приводит к образованию семихинона, настолько стабилизованного сопряжением связей что он не реагирует с мало реакциеспособным винилацетатным радикалом

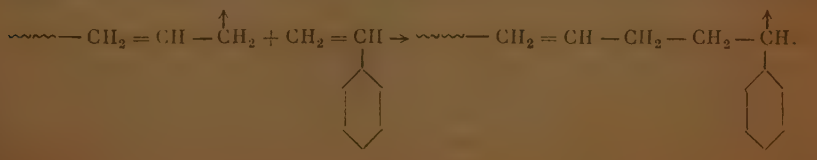


Обрыв реакционных цепей на мономере также может явиться следствием реакции (IV).

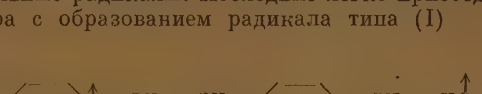
Нами было найдено, что скорость фотополимеризации хлористого аллила пропорциональна первой степени интенсивности света. Это указывает на то, что обрыв цепей не происходит в результате бимолекулярной реакции полимерных радикалов. Естественнее всего рассматривать обрыв цепи в этом случае как результат реакции (IV)



Образующийся мало реакциеспособный аллильный радикал не реагирует с мало реакциеспособными молекулами хлористого аллила, а вступает в какие-либо другие реакции, например образует диаллил или реагирует с полимерными радикалами. Заметим, что с высоко реакциеспособными мономерами, каковы бутадиен или стирол, аллильный радикал вступает в реакцию. Это следует из факта полимеризации по радикальному механизму бутадиена, как в чистом виде, так и совместно со стиролом

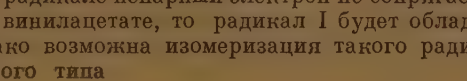


Активные радикалы имеют тенденцию изомеризоваться в неактивные, так как эта реакция сопровождается положительным тепловым эффектом благодаря выигрышу энергии сопряжения. Возможно, что реакцию изомеризации радикалов необходимо принимать во внимание при рассмотрении некоторых случаев полимеризации. Например при проведении полимеризации в растворе бензола в результате реакции (IV) возникают активные фенильные радикалы. Последние легко присоединяются к молекулам мономера с образованием радикала типа (I)



I

Если в таком радикале непарный электрон не сопрягается с группой R, как, например, в винилацетате, то радикал I будет обладать высокой активностью. Однако возможна изомеризация такого радикала в радикал II этилбензольного типа

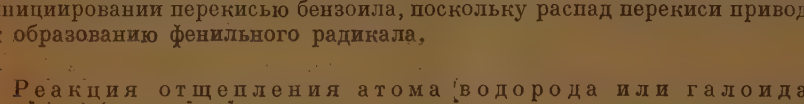


II

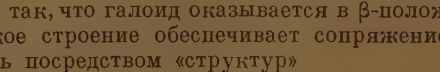
Тепловой эффект этой реакции — выигрыш энергии сопряжения связей — около 20 ккал. Высокая энергия сопряжения делает радикал II мало активным и, повидимому, не способным реагировать с мало активными мономерами. Подобная изомеризация радикалов может иметь значение и при инициировании перекисью бензоила, поскольку распад перекиси приводит к образованию фенильного радикала.

Реакция отщепления атома водорода или галоида

К этому классу прежде всего относится реакция диспропорционирования радикалов



У галоидопроизводных этилена эта реакция осуществляется путем перехода атома галоида. Полимерные радикалы, соответствующие этим мономерам, построены так, что галоид оказывается в β-положении к свободной валентности. Такое строение обеспечивает сопряжение связей, которое можно изобразить посредством «структур»

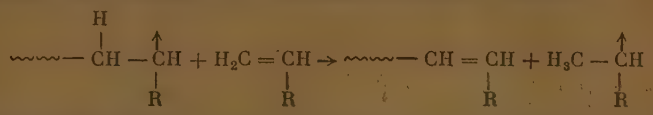


Энергия сопряжения стабилизует радикал.

В настоящее время еще не установлено, происходит ли бимолекулярный обрыв цепей путем рекомбинации или диспропорционирования. Обе реакции требуют, повидимому, энергии активации, малой или даже равной нулю. Некоторые факты трудно объяснить на основе рекомбинационного механизма. При термической полимеризации и фотополимеризации растущие полимеры являются «бирадикалами», т. е. обладают двумя свободными

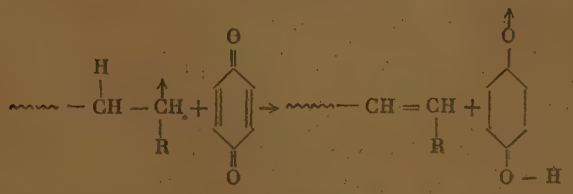
валентностями. Такие «бирадикалы» не могут превратиться в неактивные полимеры путем рекомбинации. Необходима еще промежуточная реакция передачи цепи, которая превращала бы «бирадикалы» в «монорадикалы». Однако было установлено, что фотополимеризация метилметакрилата и метилакрилата протекает по бимолекулярному закону в такой кинетической области, где реакция передачи цепи не обнаруживается [16, 17]. Это затруднение легко устраняется, если принять, что обрыв цепей происходит путем диспропорционирования.

Реакция передачи цепи через молекулы мономера представляет другой тип реакции этого класса. Эта реакция протекает по схеме



Тепловой эффект этой реакции для всех мономеров равен нулю, поэтому критерий экзотермичности в данном случае не позволяет судить об относительной вероятности этой реакции для различных мономеров. Оценки энергии активации, произведенные указанным выше методом, приводят к выводу, что при сопряжении двойной связи с заместителями энергия активации понижается. К сожалению, отсутствуют необходимые данные, которые позволили бы проверить этот вывод.

Ингибиторное действие хинона также, повидимому, связано с реакцией этого типа



Образующийся семихинон присоединяет молекулу стирола, начиная новую цепь. Однако выход цепей на молекулу семихинона меньше единицы (ингибиторный эффект) [18]. С еще меньшим выходом эта реакция должна протекать с винилацетатом и другими малоактивными мономерами.

Для хлорпроизводных этилена передача цепи через мономер, повидимому, приводит к ингибиционному эффекту. Например, при полимеризации хлористого винилидена реакция радикала с мономером протекает так:

Присоединение радикала II к молекуле хлористого винилидена приводит к меньшему тепловому эффекту и, следовательно, к большей энергии активации, чем присоединение радикала I. Так как присоединение радикала II к молекуле хлористого винилидена со стороны группы CH_2 связано с потерей энергии сопряжения свободной валентности с атомами хлора, а присоединение со стороны группы CCl_2 вообще не происходит, очевидно, из-за стерических затруднений, как это следует из неспособности к полимеризации четыреххлористого этилена.

В этой статье сделана попытка охватить возможно более широкий круг реакций полимерных радикалов. Возможно, что некоторым наблюдениям можно дать иное объяснение, чем то, которое предлагается в настоящей статье. Однако нам представляется несомненным, что индивидуальные отличия в поведении мономеров и специфические действия различных добавок могут быть поняты на основе высказанных здесь соображений о

связи между строением мономеров и радикалов и их реакциеспособностью.

Автор благодарит проф. С. С. Медведева за интерес к настоящей работе

Выводы

1. Вопрос о связи между строением виниловых соединений и их способностью к полимеризации рассмотрен с термодинамической и кинетической точек зрения.

2. Термодинамически возможны лишь такие полимеры, для которых теплота полимеризации не меньше 8—10 ккал. Снижение теплоты полимеризации против «нормальной» величины (~22 ккал) вызвано двумя причинами: потерей энергии сопряжения при полимеризации и стерическими затруднениями при построении полимера.

3. Для полимерных радикалов характерны три класса реакций: 1) реакции роста цепи, 2) реакция захвата атома водорода или галоида от других молекул, 3) реакция отщепления атома водорода или галоида. Рассмотрена связь между скоростями этих реакций и строением мономеров, радикалов и молекул добавок.

4. Вычислена энергия активации для простейшей реакции роста цепи при отсутствии сопряженных связей. Найдено, что $E = 1{,}5 \div 4{,}5$ ккал. Для молекул, содержащих сопряженные связи, энергия активации вычислена, исходя из предположения, что сопряжение связей изменяет лишь энергию начального и переходного состояния на величину энергии сопряжения связей.

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
Лаборатория полимеризационных процессов
Москва

Поступила
30.III.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Лебедев, ЖРХО, **45**, 1249, 1913.
2. Е. Н. Гапон, ЖОХ, **1**, 779, 1931; П. П. Шорыгин и Н. Н. Шорыгин, ЖОХ, **5**, 555, 1935; **9**, 845, 1939; H. Thomson, см. R. Burk, Polymerization, New York, 1937; В. В. Коршак и К. К. Самплавская, ДАН, **5**, 4947, 1948; см. также H. Mark a. R. Raff, High polymeric reactions, New York, 1941.
3. L. Tong a. W. Kenyon, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1278, 1945; **69**, 1402, 1947; **6**, 2245, 1947.
4. A. Evans a. E. Tyrall, J. Polymer. Science, **2**, 387, 1947.
5. С. В. Лебедев, Жизнь и труды, Ленинград, 1938, стр. 624.
6. D. Roberts, W. Walton a. R. Jessup, J. Polymer. Science, **2**, 42, 1947.
7. M. Evans a. M. Polanyi, Trans. Faraday Soc., **34**, 11, 1938.
8. D. Roberts a. Skinner, Trans. Faraday Soc., **45**, 339, 1949.
9. Х. С. Багдасарьян, Журн. физ. хим, **23**, 761, 1949.
10. K. Nozaki, J. Polymer Science, **1**, 544, 1946.
11. Х. С. Багдасарьян, Журн. физ. хим., **18**, 294, 1944.
12. Х. С. Багдасарьян, Сборник, «Исследования в области высокомолекулярных соединений», М.-Л., 1949, стр. 339.
13. С. С. Медведев, О. М. Корицкая, Е. Н. Алексеева, Журн. физ. хим., **17**, 391, 1943.
14. Х. С. Багдасарьян, Журн. физ. хим., **20**, 1415, 1946.
15. C. Walling a. A. Briggs, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1141, 1946.
16. Х. С. Багдасарьян, Журн. физ. хим., **21**, 25, 1947.
17. Х. С. Багдасарьян, Журн. физ. хим., **22**, 1181, 1948.
18. F. Mayo a. Gregg, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1284, 1948.

М. Калин.

К 70-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ И. В. СТАЛИНА

21 декабря 1949 г. является знаменательной датой мирового значения, днем семидесятилетия нашего великого вождя и учителя Иосифа Виссарионовича Сталина.

Иосиф Виссарионович, являясь великим организатором и создателем социалистической промышленности, постоянно призывал и призывает к содружеству деятелей советской науки и производства, к непосредственному участию представителей науки в грандиозном подъеме и развитии народного хозяйства нашей Родины.

Иосиф Виссарионович направлял работу ученых нашей страны, указывая, что народу необходима передовая наука, которая «...не отгораживается от народа, не держит себя вдали от народа, а готова служить народу, готова передать народу все завоевания науки, которая обслуживает народ не по принуждению, а добровольно, с охотой».

Иосиф Виссарионович призывал патриотов — ученых к участию в борьбе с врагом в Великой Отечественной войне. В своей телеграмме на имя Президента Академии Наук СССР 12 апреля 1942 г. он писал: «Надеюсь, что Академия Наук СССР возглавит движение новаторов науки и производства и станет центром передовой науки в развернувшейся борьбе со злейшим врагом нашего народа и всех других свободолюбивых народов — с немецким фашизмом».

Товарищ Сталин возлагает на советских ученых выполнение задачи по подъему отечественной науки, как ведущей науки мира, опережающей достижения ученых капиталистических стран: «... если окажем должную помощь нашим ученым, они сумеют не только догнать, но и превзойти в ближайшее время достижения науки за пределами нашей страны».

После Великой Отечественной войны на советских ученых было возложено разрешение больших и ответственных задач в деле восстановления и развития народного хозяйства СССР по Сталинскому послевоенному пятилетнему плану.

В зарубежной физико-химической литературе имеется большое количество работ, научное содержание которых обесценивается идеалистическими заблуждениями. В них господствуют различные проявления идеализма — индетерминизм, агностицизм, формалистический символизм и другие направления, отвлекающие исследователей физико-химиков от научного познания природы. В развитии советской физической химии, преданной интересам народа, чуждой и враждебной реакционному мракобесию, решающую роль играет то, что советские ученые руководствуются единственно научным мировоззрением диалектического материализма.

Советские физико-химики, следуя мудрым указаниям товарища Сталина, включились в грандиозную работу по повышению культурной, экономической и военной мощи нашей великой Родины.

Ограничиваясь только немногими примерами достижений советской физической химии и плодотворного ее участия в подъеме и развитии народного хозяйства, отметим ряд следующих крупнейших достижений. Успешные работы по химической кинетике и катализу, создавшие важнейшие предпосылки новых химико-технологических процессов и производства катализаторов, например, для синтеза аммиака (основного материала для производства азотной кислоты, искусственных удобрений и

других многочисленных химических продуктов, в том числе порохов и взрывчатых веществ), для производства серной кислоты, а также для крекинга и пиролиза нефти в целях получения легких углеводородов — в том числе бензина —,для промышленности органических красителей, фармацевтических препаратов и многих других химических веществ, столь важных для нашего народного хозяйства. Успехи советской электрохимии привели к созданию мощной алюминиевой промышленности, широкому развитию электролитических производств цветных и редких металлов, хлора и щелочей (и их производных), гальванотехники, промышленности химических источников тока и других видов электро-химической промышленности.

Достижения советской химической термодинамики привели к усовершенствованию технологии ряда химических производств и пирометаллургии, особенно в деле установления тепловых режимов процессов. Оригинальным направлением в советской физической химии явилась разработка вопросов горения, имеющих существенное значение для практики. Создание и развитие учения о физико-химическом анализе в СССР сыграли решающую благотворную роль для технологии ряда пирометаллургических и солевых производств, а также для эксплоатации природных солевых месторождений Союза. Успешное развитие учения об адсорбции газов и паров привело у нас в Союзе к широкому техническому применению адсорбционных явлений и к быстрому развитию сорбционной техники. Широкое развитие получили в нашей стране исследования в области поверхностных слоев и дисперсных систем, в том числе аэрозолей. Выяснение механизма процессов, происходящих при соприкосновении различных тел, позволило создать научные основы флотационных методов обогащения полезных ископаемых, развить новые методы обработки металлов и бурения горных пород, поверхностной обработки стекла. Создание передовой отечественной теории коррозии и пассивности металлов, успешное развитие работ в области строения пассивирующих пленок и электрохимических свойств металлов создали научные основания для широко применяемых в СССР мероприятий по предохранению и защите металла от коррозии, а также по рациональному выбору стойких материалов для аппаратов химической промышленности, теплотехнических установок и других сооружений. Фотохимия содействовала развитию фотографии и кинематографии. Был сделан ряд выдающихся открытий в области радиохимии и химии редких элементов в целом.

В далеко неполном перечне крупнейших достижений различных разделов физической химии и ее приложений все же в достаточной мере отражена значительная роль этой науки в научном и техническом прогрессе нашей Родины, ведомой к счастливой эре коммунизма корифеем науки, мудрым Сталиным.

Под руководством Всесоюзной коммунистической партии большевиков и лично товарища Сталина, при его внимании к отечественной науке советские физико-химики будут прилагать свои усилия для дальнейшего подъема физико-химической науки и ее внедрения в социалистическую промышленность, не только содействуя ее совершенствованию и расширению, но и вырабатывая научные основания для создания новых производств, которые еще выше поднимут уровень производительных сил нашей Родины.

Полные чувства глубокой благодарности к нашему вождю, руководителю и другу Иосифу Виссарионовичу Сталину за его внимание к отечественной науке и к ее деятелям, пожелаем ему в день его семидесятилетия здоровья и сил на благо трудящихся всего мира.

Да здравствует на долгие годы наш великий вождь, учитель и друг, товарищ Сталин!

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА СОЗРЕВАНИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ

I. О «ВТОРОМ» СОЗРЕВАНИИ (РОЛЬ ЖЕЛАТИНЫ; ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ БРОМ-ИОНОВ)

К. В. Чибисов, А. А. Титов и А. А. Михайлова

Как известно, приготовление фотографических эмульсий, заключающееся в синтезе совокупности реальных микрокристаллов галоидного серебра, состоит из двух основных технологических операций — первого и второго созревания. В предшествующих исследованиях [1] было показано, что в первом созревании протекает процесс рекристаллизации галоидного серебра, приводящий к укрупнению частиц твердой фазы (светочувствительных галоидосеребряных микрокристаллов) фотографической эмульсии, тогда как во втором созревании этот процесс практически не имеет места. Вместе с тем, несмотря на прекращение рекристаллизационного процесса, фотографические свойства эмульсии (светочувствительность, контрастность, плотность вуали) во втором созревании продолжают резко изменяться.

В более поздних работах нами было показано [2], что такого рода изменения свойств фотографической эмульсии происходит в результате своеобразных топохимических реакций, протекающих между галоидным серебром и особыми микрокомпонентами (примесями) желатины. В результате этих превращений происходит изменение структурно чувствительных свойств галоидосеребряных микрокристаллов — образование центров чувствительности и центров вуали, что и приводит в конечном счете к изменению фотографических свойств совокупности микрокристаллов — фотографической эмульсии в целом.

Таким образом, изменение фотографических свойств эмульсии во время первого и второго созревания достигается в результате двух, с физической точки зрения, различных процессов: укрупнения микрокристаллов — физического созревания и нарушения их химической однородности — химического созревания.

В течение первого созревания одновременно протекают оба процесса; второе же созревание следует рассматривать лишь как процесс химического созревания. Поэтому следует полагать, что все топохимические превращения во втором созревании совершаются лишь на поверхности твердой фазы, образуя при этом поверхностные центры нарушения однородности (центры чувствительности или центры вуали).

Отсюда между прочим следует, что изучение процесса второго созревания представляет особый интерес как с практической точки зрения, поскольку с его помощью обычно достигается значительное увеличение светочувствительности эмульсии, так и с познавательной, поскольку эта технологическая операция является в то же время наиболее простым видом химического созревания, не замаскированным другими процессами.

Применение особых микрохимических методов анализа к исследованию превращений, совершающихся в смеси водных растворов нитрата серебра и желатины, позволило установить [3] существование в обычных образцах желатины особых микрокомпонентов, обладающих резко выраженной энергией химического сродства к ионам серебра. Некоторые из этих микрокомпонентов (примесей) желатины вступают в процессе второго

созревания в реакцию с ионами серебра, расположенными на поверхности твердой фазы, в результате чего возникают своеобразные центры нарушения решетки микрокристаллов, состоящие как из металлического, так и из сернистого серебра [2]. Очень важная особенность процесса накопления металлического серебра, как в эмульсии, так и в реакционной смеси $AgNO_3$-желатина, состоит, в отличие от сернистого серебра, в кинетике его образования. Образование металлического серебра есть типичная автокаталитическая (топохимическая) реакция с резко выраженным индукционным периодом; образование сернистого серебра протекает по закону, близкому к обычным мономолекулярным реакциям (распад адсорбционного соединения) с монотонно убывающей скоростью. Нужно думать, что это обстоятельство должно создавать (с известного момента) особенно благоприятные условия для роста центров, состоящих лишь из металлического серебра, тогда как образование сернисто-серебряных центров должно происходить при этом независимо друг от друга (по закону случая).

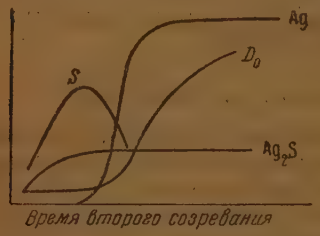


Рис. 1. Схема процесса второго созревания

Так как фотографическая эффективность всякого нарушения кристаллической решетки, или как «ловца» фотоэлектронов (центра чувствительности), или как каталитически активного по отношению к проявлению центра («центра вуали»), несомненно, должна увеличиваться с увеличением его геометрического размера, то естественно предположить, что решающую роль во втором созревании должен играть процесс образования именно металлического, а не сернистого серебра. И действительно, при детальном изучении картины химического созревания с помощью сопоставления данных микроанализов с данными сенситометрических определений фотографических свойств была установлена [2] (без каких-либо исключений) полная сопряженность между собой кинетических кривых образования металлического серебра, изменения светочувствительности и роста вуали. Эта сопряженность выражается в том, что окончание индукционного периода образования металлического серебра всегда совпадает во времени как с максимумом светочувствительности, так и с окончанием индукционного периода роста вуали (рис. 1). Напротив, никакой явной зависимости между изменением фотографических свойств эмульсии и процессом образования сернистого серебра установлено не было.

Не делая пока далеко идущих выводов о химической природе центров чувствительности, можно воспользоваться существованием упомянутой сопряженности для наблюдения и интерпретации процессов, протекающих во втором созревании. Для этого достаточно выбрать какую-нибудь характеристическую точку на кривых изменения светочувствительности или вуали в процессе второго созревания и по положению этой точки во времени судить о скорости протекающего процесса, рассматривая последний как некоторую топохимическую реакцию восстановления.

Основываясь на изложенных представлениях, мы поставили перед собой задачу выяснить характер участия желатины в процессе второго созревания и раскрыть тем самым понятие ее «фотографической активности», которая, как принято полагать, проявляется в существенно неодинаковой степени различными образцами желатины. Кроме того, нам представлялось интересным выяснить также влияние избытка растворимого бромида и температуры на процесс второго созревания, поскольку, как известно, применение этих факторов широко используется в практике для достижения оптимальных фотографических свойств эмульсии в процессе второго созревания.

Методика

Для решения поставленной задачи в настоящей работе применялся несколько измененный метод синтеза фотографических эмульсий. Преимущества этого измененного метода заключаются в том, что с его помощью оказывается возможным, во-первых, получить особенно хорошо воспроизводимые результаты и, во-вторых, отчетливо выявить свойства исследуемой желатины. Отличительная особенность метода состояла, во-первых, в применении вместо аммиачного раствора азотнокислого серебра предварительно выделенного, индивидуального, хорошо кристаллизующегося соединения $[Ag(NH_3)_2]NO_3$, и, во-вторых, в отделении после первого созревания твердой фазы (галоидного серебра) от жидкой (раствора электролитов и желатины) с помощью осаждения сульфатом натрия вместо обычно применяемой промывки. После осаждения твердая фаза нептизировалась в свежем растворе желатины и образовавшаяся эмульсия подвергалась второму созреванию.

Воспроизводимость параллельных синтезов эмульсий при этом (табл. 1) оказывается вполне удовлетворительной и значительно превышающей воспроизводимость, достигаемую с помощью обычных методов синтеза.

Таблица 1

Время 2-го созревания (мин.)	Среднее значение светочувствительности	Средняя погрешность отдельного измерения	Среднее значение плотности вуали	Средняя погрешность отдельного измерения
30	51 ± 5	± 14	0,11 ± 0,009	± 0,02
60	154 ± 4	± 11	0,19 ± 0,017	± 0,05
90	171 ± 4	± 12	0,30 ± 0,026	± 0,05
120	136 ± 5	± 13	0,44 ± 0,034	± 0,09

Описываемые опыты заключались в наблюдении проводимого при различных условиях второго созревания эмульсий. Первое созревание в различных сериях опытов проводилось по-разному. В основу были положены три способа («рецепта») проведения первого созревания.

Способ А представлял собою упрощенный лабораторный способ, применявшийся ранее в наших работах. Этот способ заключался в следующем: к 50 мл раствора, содержащего 2,5 г желатины и 10,5 г бромистого калия, быстро приливались 50 мл раствора, содержащего 12 г кристаллического препарата аммиаката серебра. После смешения растворов следовало первое созревание, которое проводилось в течение 1 часа при температуре 45° С.

Способ Б соответствовал одному из производственных аммиачных рецептов с той лишь разницей, что вместо аммиачного раствора серебра, приготовляемого смешением нитрата серебра и аммиака, применялся раствор кристаллического препарата азотнокислого аммиаката серебра.

Способ В соответствовал одному из производственных безаммиачных рецептов; в этом случае вместо аммиаката серебра применялся раствор азотнокислого серебра; последний перед употреблением выстаивался при комнатной температуре в течение 2—3 суток, после чего отделялся фильтрованием от выпавшего в очень небольшом количестве темного осадка.

Во всех случаях после окончания первого созревания твердая фаза осаждалась сульфатом натрия: к 100 мл созревшей эмульсии приливался равный объем раствора сульфата натрия, содержащий 90 г $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$; по прошествии 15 мин. раствор сливался и коагулят промывался декантацией в дестиллированной воде. Коагулят, получаемый обычно в виде рыхлого порошка, заливался горячей водой до объема 230 мл и полученная суспензия смешивалась с 50 мл раствора исследуемой желатины, содержащего 19,5 г последней. Конечный объем получаемой таким образом эмульсии всегда составлял 280 мл; концентрация желатины — 7%. Концентрация галоидного серебра (в пересчете на металлическое серебро) составляла

в случае способа А 2%, в случае способа Б — 1,95% и в случае способа В — 3%.

При изготовлении эмульсий по способу А во всех опытах применялась в первом созревании одна и та же желатина (№ 837); при изготовлении по способам Б и В — неактивная желатина.

В различные моменты второго созревания от эмульсии отбирались пробы, которые наносились в виде тонкого слоя (равномерной толщины) на стеклянную пластинку (5 мл на 100 см²); после сушки пластинки подвергались сенситометрическому испытанию.

Для измерения фотографических свойств во всех случаях применялся обычный сенситометрический метод, причем светочувствительность определялась в обратных значениях лк. сек., потребных для получения оптической плотности 0,3 сверх плотности вуали (при 8-минутном проявлении в стандартных условиях). Оптические плотности измерялись на поляризационном денситометре.

Экспериментальные данные

Роль желатины. Для выявления роли желатин во втором созревании было исследовано несколько образцов желатины, изготовленных различными заводами и фирмами. Некоторые из них были подвергнуты

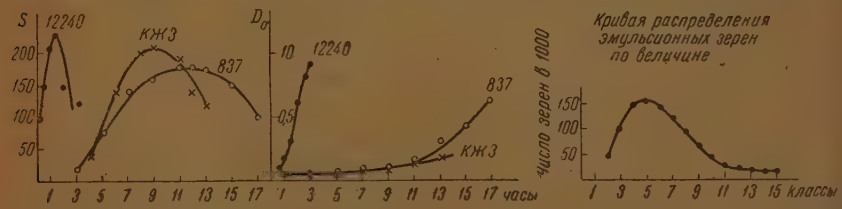


Рис. 2. Влияние желатины на изменение светочувствительности и рост вуали во втором созревании эмульсии типа А; $t = 45°$ С

в соответствующих производственных лабораториях специальной обработке с целью улучшения их фотографических свойств (так называемое «облагораживание»). Второму созреванию с участием исследуемых желатин подвергались эмульсии, прошедшие первое созревание по одному из упомянутых выше способов (А, Б или В). Во всех случаях процесс протекал при одних и тех же значениях pH (6,4—6,5) и активных концентрациях Ag-ионов (pAg $\approx$ 9,4). На рис. 2, 3 и 4 приведены результаты наблюдений. Каждый из приведенных рисунков состоит из трех частей, на первой части рисунка представлены кривые изменения светочувствительности (S), относящиеся к соответствующим образцам желатины, на второй — кривые роста вуали (D_0) и, наконец, на третьей приведены кривые распределения микрокристаллов по размерам. Последние кривые, характерные, очевидно, для выбранного способа проведения первого созревания, строились с помощью измерения и счета большого числа (более 1000) на полученных микрофотографиях микрокристаллов данной эмульсии.

Возле каждой кривой первой и второй части рисунка стоит номер соответствующего образца желатины:

Из приведенных рисунков отчетливо видно следующее:

1. Во всех без исключения случаях светочувствительность проходит через максимум; рост вуали начинается лишь после некоторого индукционного периода.

2. Во всех без исключения случаях максимум светочувствительности совпадает во времени с концом индукционного периода (или с началом роста) плотности вуали.

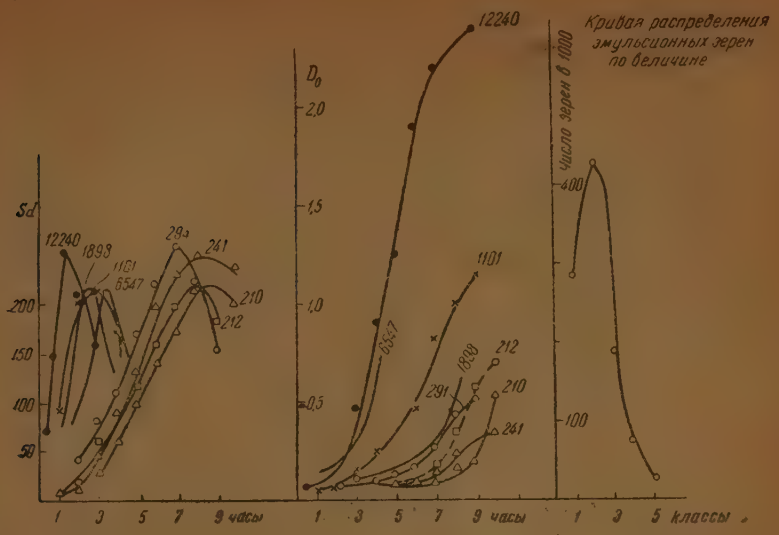


Рис. 3. Влияние желатины на изменение светочувствительности и рост вуали во втором созревании эмульсии типа Б; $t = 45°$ С

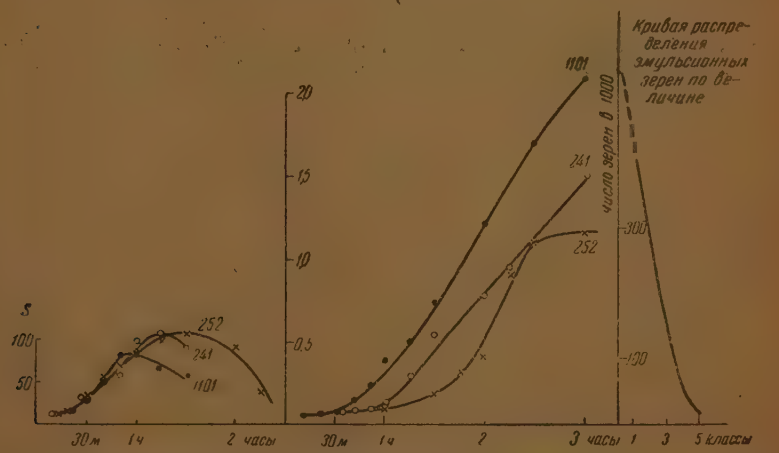


Рис. 4. Влияние желатины на изменение светочувствительности и рост вуали во втором созревании эмульсии типа В; $t = 45°$ С

Оба эти обстоятельства (1 и 2) были отмечены нами и ранее [2], правда при проведении опытов лишь с одним (А) типом эмульсии.

3. Внутри каждой серии опытов величина (высота) максимальной светочувствительности не зависит от того, какой образец желатины применялся во втором созревании. Наблюдаемые незначительные колебания внутри каждой серии опытов объясняются побочными причинами и во всяком случае не имеют практического значения.

4. Напротив, время достижения максимальной величины светочувствительности, а следовательно, и продолжительность индукционного периода роста вуали, соответствующие полезной части процесса, очень

сильно зависят от качества образца желатины, применяемого во втором созревании.

Влияние концентрации бром-ионов и температуры. На рис. 5—12 приведены кривые изменения светочувствительности и плотности вуали

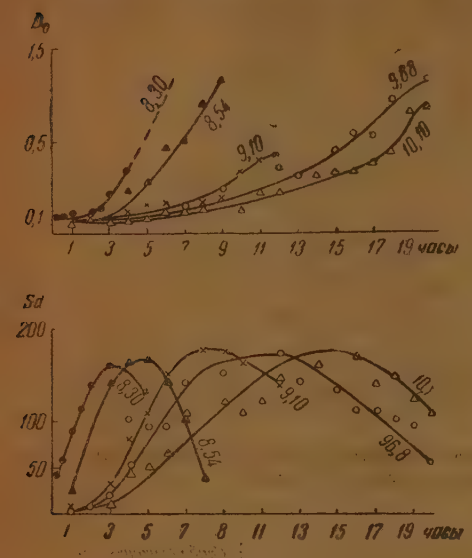


Рис. 5. Влияние pAg на изменение светочувствительности и рост вуали во втором созревании. Эмульсия А; желатина № 837; $t = 45°$ С

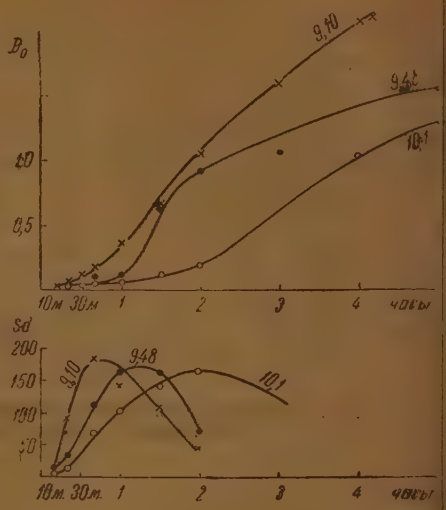


Рис. 6. Влияние pAg на изменение светочувствительности и рост вуали во втором созревании. Эмульсия А; желатина № 837; $t = 60°$ С

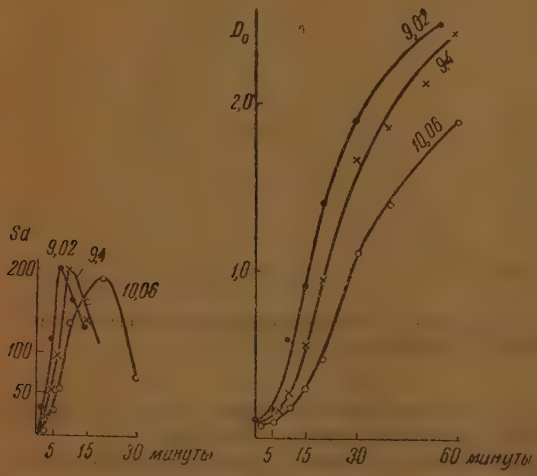


Рис. 7. Влияние pAg на изменение светочувствительности и рост вуали во втором созревании. Эмульсия А; желатина № 837; $t = 75°$ С

в процессе второго созревания, которое проводилось с участием различных образцов желатины, при различных избытках бром-ионов и различных температурах. Все опыты проводились с одной и той же эмульсией типа А.

Избыток бромида регулировался путем введения в эмульсию перед вторым созреванием (тотчас же после пептизации твердой фазы) различных количеств раствора бромистого калия или азотнокислого серебра.

Величина избытка бром-ионов измерялась активной концентрацией ионов серебра (pAg), которая в свою очередь определялась непосредственно с помощью измерения потенциала на серебряном электроде, погруженном в эмульсию.

Чтобы исследовать влияние ионов брома только на процесс второго созревания и исключить их влияние на процессы, протекающие при экспозиции и проявлении слоев, перед сушкой все пластинки, тотчас же после студенения слоя, погружались в холодный 0,001 N раствор KBr. Можно думать, что после наступления диффузионного равновесия концентрация бром-ионов (величина pAg) во всех слоях достигала некоторой постоянной величины. На каждом из рисунков проведено несколько S- и D_0-кривых. Каждая кривая соответствует определенной величине pAg эмульсии, которые обозначены на рисунке возле соответствующей кривой. Кривым серии опытов (т. е. каждому рисунку) соответствуют определенный образец желатины, который применялся в качестве исследуемого во втором созревании, и определенная температура процесса.

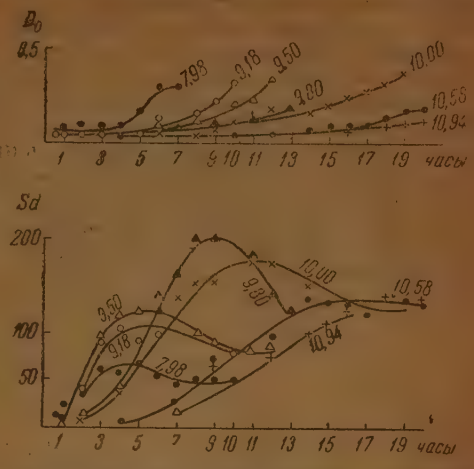


Рис. 8. Влияние pAg на изменение светочувствительности и рост вуали во втором созревании Эмульсия А; желатина КЖЗ; $t = 45°$ С

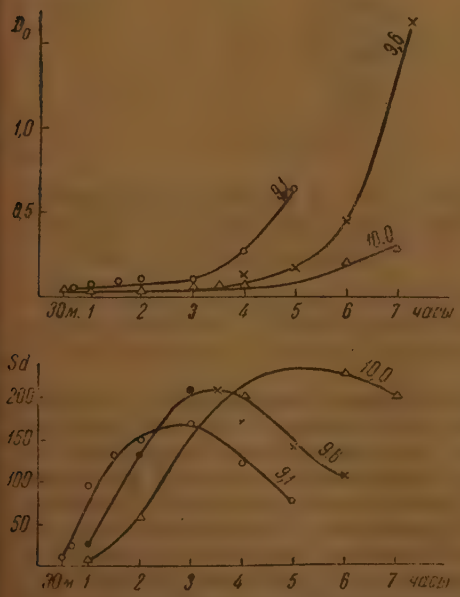


Рис. 9. Влияние pAg на изменение светочувствительности и рост вуали во втором созревании. Эмульсия А; желатина КЖЗ; $t = 51°$ С

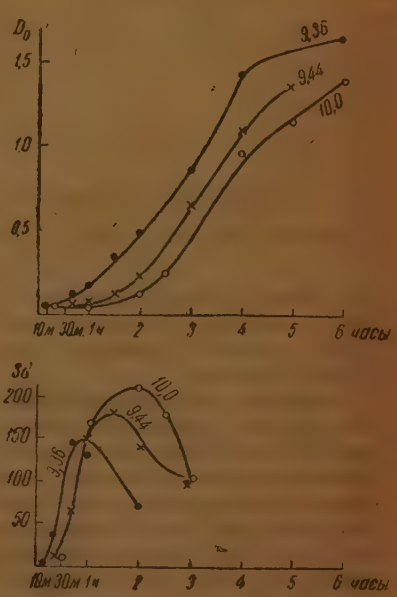


Рис. 10. Влияние pAg на изменение светочувствительности и рост вуали во втором созревании. Эмульсия А; желатина КЖЗ; $t = 60°$ С

Из данных, иллюстрируемых рис. 5—12, следует, что ни величина pAg, ни температура, вообще говоря, не влияют на величину максимальной светочувствительности, достигаемой в процессе второго созревания, вместе с тем оказывая сильное влияние на скорость процесса, т. е. на время достижения этого максимума и на продолжительность индукционного периода роста вуали. Как и следовало ожидать, с повышением температуры и с уменьшением pAg (с уменьшением избытка растворимого бромида) скорость изменения фотографических свойств во втором созревании возрастает. Правда, при низких pAg, когда скорость процесса становится большой, наблюдается некоторая тенденция к снижению максимума светочувствительности. Особенно резко эта тенденция выражена в случае применения желатины КЖЗ. Причина такого снижения максимума светочувствительности вряд ли может быть установлена на основании имеющихся данных. Следует все же заметить, что наблюдаемое снижение максимума светочувствительности в результате уменьшения избытка бром-ионов количественно невелико и наблюдается не во всех случаях.

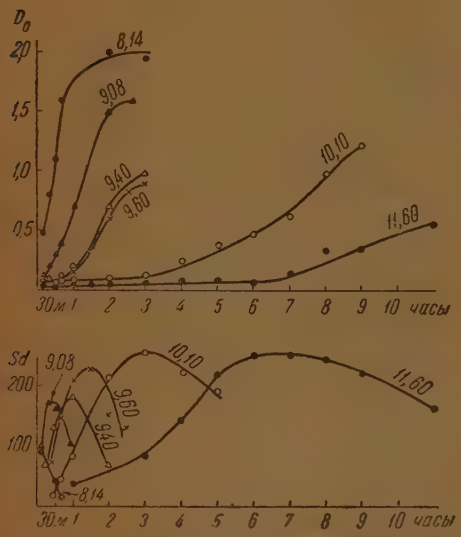


Рис. 11. Влияние pAg на изменение светочувствительности и рост вуали во втором созревании. Эмульсия А; желатина № 12240; $t = 45°$ C

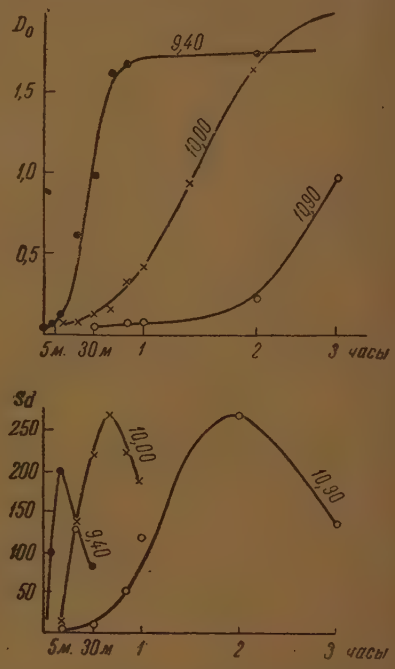


Рис. 12. Влияние pAg на изменение светочувствительности и рост вуали во втором созревании. Эмульсия А; желатина № 12240; $t = 60°$ C

Скорость второго созревания как функция температуры. Представляет интерес установить количественную зависимость скорости процесса второго созревания от температуры. Для этого можно воспользоваться существованием упомянутой выше сопряженности процессов изменения светочувствительности и плотности вуали с процессом накопления металлического серебра во время второго созревания. Эта сопряженность позволяет рассматривать наблюдаемое изменение светочувствительности и плотности вуали как отражение определенной химической реакции восстановления (распад адсорбционных соединений) и, следовательно, дает основание попытаться при помощи полученных фотографических данных вычислить энергию активации этой реакции.

Эта величина была найдена нами графически на основании классиче-

ского уравнения Аррениуса. При этом за характеристическую точку процесса была принята (как наиболее удобная для графического определения) точка, находящаяся в максимуме светочувствительности. Обозначая абсциссу этой точки (время достижения максимальной светочувствительности) через τ_s, на основании уравнения Аррениуса будем иметь:

$$\frac{d\ln\tau_s}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{E}{R},$$

где T — абсолютная температура, E — энергия активации реакции восстановления ионов серебра компонентами — восстановителями желатины и R — универсальная постоянная*.

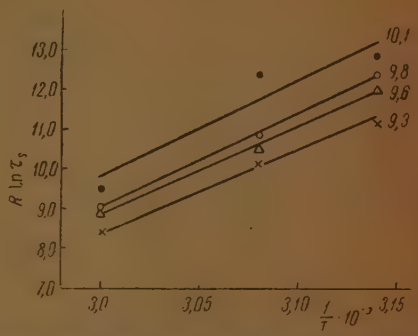


Рис. 13. Кривые зависимости $R \ln \tau_s$ от $\frac{1}{T}$. Эмульсия А; в первом созревании применялась желатина № 837; во втором — желатина КЖЗ

На рис. 13 и 14 приведены кривые, выражающие зависимость $R \ln\tau_s$ от обратной величины абсолютной температуры опыта. Различные серии точек каждого рисунка соответствуют опытам, которые отличаются между собой лишь по величине pAg. Рис. 13 соответствует желатина КЖЗ, примененная во втором созревании; рис. 14 — желатина № 837. Нетрудно видеть, что внутри каждой серии точки довольно удовлетворительно укладываются на прямую и что все полученные таким образом прямые оказываются практически параллельными. Отсюда следует, что энергия активации восстановительного процесса, а следовательно, и температурный коэффициент процесса второго созревания, выражаемого изменением фотографических свойств эмульсии (светочувствительности и плотности вуали), имеет одинаковую для всех случаев величину. Найденное из приведенных данных значение E оказалось равным в случае применения одной желатины (рис. 13) 20 ккал, а в случае другой (рис. 14) 25 ккал. Сопоставляя полученные значения E с величиной, установленной ранее (22,6 ккал) на основании непосредственного наблюдения кинетики восстановительного процесса, протекающего как при созревании эмульсии, так и в гомогенной системе «$AgNO_3$-желатина», можно думать, что истинное значение E, лежащее в пределах между 20 и 25 ккал, представляет собой универсальную величину, постоянную и характерную для всех случаев второго созревания желатиновых галоидосеребряных эмульсий. Отсюда следует, что и температурная зависимость скорости второго созревания может быть представлена в виде универсального уравнения:

$$\tau_s = \tau_0 e^{12000\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)},$$

* Это уравнение получается непосредственно после подстановки в классическую форму уравнения Аррениуса $K = \frac{A}{\tau_s}$, где K — константа скорости мономолекулярной реакции, а A — коэффициент пропорциональности.

где τ_s и τ_0 — время достижения максимальной светочувствительности при температурах соответственно T и T_0.

Само собой разумеется, что 12000 есть приближенная величина, которая может быть уточнена в результате дополнительной экспериментальной проверки уравнения.

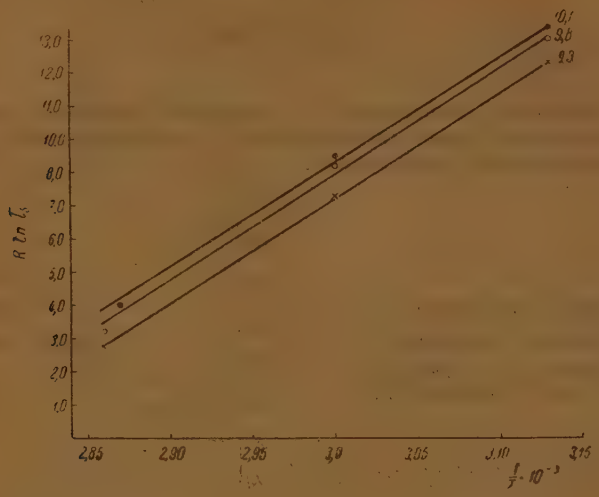


Рис. 14. Кривые зависимости $R \ln \tau_s$ от $\frac{1}{T}$. Эмульсия А; в первом и втором созреваниях применялась желатина № 837

Обсуждение результатов

Процесс второго созревания фотографических эмульсий, очевидно, можно рассматривать с двух точек зрения. С фотографической точки зрения он представляет собой резкое изменение фотографических свойств (светочувствительности, плотности вуали, коэффициента контрастности) созреваемой фотографической эмульсии. С физико-химической точки зрения этот процесс, как теперь можно считать установленным, является сочетанием двух одновременно протекающих топохимических реакций между ионами серебра поверхностных слоев твердой фазы, с одной стороны, и восстанавливающими и серусодержащими микрокомпонентами желатины — с другой.

Установление причинной взаимосвязи между этими явлениями несомненно представляет собой основную задачу исследования второго созревания.

Современные представления о механизме образования скрытого фотографического изображения требуют, чтобы светочувствительный в фотографическом смысле галоидосеребряный микрокристалл содержал на своей поверхности некоторое количество локальных нарушений структур кристаллической решетки, так называемых «центров чувствительности», создающих для фотоэлектронов «потенциальные ямы» определенной «глубины». При этом нужно думать, что концентрация и функция распределения этих дефектов по глубине создаваемых ими «потенциальных ям» (назовем все это «состоянием неоднородности» поверхности микрокристалла) находятся в тесной зависимости со способностью галоидосеребряного микрокристалла становиться в конечном счете проявляемым под влиянием фотоэлектронов, поднятых светом на уровни проводимости.

В настоящее время не представляется возможным дать даже приближенное описание состояния неоднородности, отвечающее максимальной

светочувствительности микрокристалла. К этому состоянию можно предъявить лишь одно очевидное требование: ни одна из создаваемых дефектами «потенциальных ям» не должна достигать некоторой критической «глубины», могущей сделать кристалл способным к проявлению без участия света.

Поскольку в процессе второго созревания рекристаллизационный процесс не имеет места, следует притти к выводу, что наблюдаемое во втором созревании изменение фотографических свойств эмульсий, и в частности светочувствительности, обусловлено только тем изменением состояния неоднородности поверхности эмульсионных микрокристаллов, которое происходит в результате совершающихся топохимических превращений.

Если реакция, протекающая на поверхности раздела двух фаз, начинается не сразу, а лишь после некоторого индукционного периода, то нужно полагать, что нормальному развитию реакции предшествует преодоление некоторого энергетического барьера, связанного с необходимостью затраты поверхностной энергии для образования зародыша новой фазы. Если такой зародыш существовал уже в самом начале, то энергетический барьер в месте его нахождения, вообще говоря, снижается, если не исчезает вовсе, и, следовательно, в этом месте создаются более выгодные условия для протекания реакции. Так обстоит дело и с реакцией восстановления, которая протекает в процессе второго созревания эмульсии. Образующееся здесь металлическое серебро расходуется в основном не на образование новых зародышей, а отлагается на существовавших до процесса второго созревания наиболее крупных «центрах-зародышах». Природа этих центров-зародышей может быть самой различной; повидимому, далеко не второстепенную роль здесь могут играть всякого рода механические нарушения структуры кристаллической решетки; трещины, изъяны и, наконец, загрязнения химического характера, которые в большем или меньшем количестве неизбежно должны возникать в результате рекристаллизационного процесса, протекающего в первом созревании. Таким образом, поскольку процесс восстановления, протекающий во втором созревании, должен развиваться преимущественно в местах расположения наиболее крупных центров-зародышей и поскольку количество восстанавливаемого серебра практически всегда бывает более чем достаточным для образования центров чувствительности (на это указывает факт неизбежного образования вуали в результате чрезмерно длительного созревания), постольку процесс второго созревания должен рассматриваться, как процесс непрерывного углубления «потенциальных ям», уже ранее (до начала второго созревания) существовавших на поверхности галоидосеребряных кристаллов. Выражаясь иначе, в процессе второго созревания изменение состояния неоднородности поверхности галоидосеребряного кристалла происходит не в направлении увеличения концентрации центров, а лишь в направлении непрерывного укрупнения их. Таким образом, нужно думать, что оптимальное в фотографическом отношении состояние неоднородности поверхности эмульсионных микрокристаллов, достигаемое в процессе второго созревания, в первую очередь определяется не условиями протекания этого процесса, а тем состоянием неоднородности, которое уже существовало до начала этого процесса, т. е. которое было достигнуто в результате первого созревания.

Приведенные выше экспериментальные данные, показывающие, что изменение условий второго созревания практически не влияет на высоту достигаемого максимума светочувствительности, находится в хорошем согласии с развитыми представлениями.

Переходя к вопросу о скорости процесса второго созревания, следует заметить, что, как и большинство процессов, протекающих на поверхности раздела двух фаз, процесс второго созревания распадается на две стадии: адсорбцию и разложение образовавшихся адсорбционных соединений.

Нужно думать, что тормозящее действие ионов брома обусловливается лишь их влиянием на первую стадию процесса. С увеличением концентрации этих ионов увеличивается потенциал двойного электростатического слоя эмульсионных микрокристаллов, что, повидимому, затрудняет доступ молекул реакционноспособных компонентов желатины к находящимся на поверхности твердой фазы ионам серебра.

Причины, обусловливающие различную скорость второго созревания в связи с применением различных образцов желатины, обсуждались нами ранее.

Главной причиной здесь является, повидимому, содержание в различных образцах желатины различных количеств компонентов, играющих роль пассиваторов каталитической активности образовавшихся центров; эти пассивирующие компоненты желатины вследствие адсорбции на зародышах металлического серебра препятствуют развитию восстановительного процесса. Здесь следует лишь добавить, что положительное (т. е. ускоряющее) действие на автокаталитический процесс восстановления может оказывать образование сернистого серебра. Нужно думать, что этот последний, будучи, как и восстановительный процесс, топохимической реакцией, в основном развивается в местах нарушения кристаллической решетки и, таким образом, в свою очередь, способствует протеканию в этих местах автокаталитического восстановительного процесса. Однако, как это следует из факта сопряженности кривых изменения фотографических свойств эмульсии в процессе второго созревания и кривой образования металлического серебра в том же процессе, образование сернистого серебра не оказывает непосредственно влияния на фотографические свойства эмульсии.

Поскольку найденное значение энергии активации процесса образования металлического серебра во втором созревании оказалось очень близким к той же величине, найденной для реакции восстановления, протекающей в гомогенной системе «$AgNO_3$-желатина», нужно думать, что установленная температурная зависимость относится не к адсорбционному процессу, а к процессу распада образовавшихся адсорбционных соединений.

Выводы

1. Исследована роль желатины, температуры и концентрации ионов брома в процессе второго созревания фотографических эмульсий.

2. Показано, что условия второго созревания оказывают влияние лишь на скорость этого процесса и в известных пределах не влияют на максимальную величину достигаемой в этом процессе светочувствительности фотографической эмульсии.

3. На основании экспериментальных данных, полученных в настоящей работе, а также результатов предыдущих исследований дается объяснение наблюдаемым явлениям.

Научно-исследовательский
кино-фотоинститут
Москва

Поступила
11.XII.1948

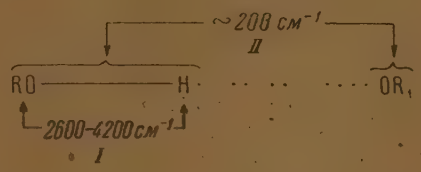
ЛИТЕРАТУРА

1. К. В. Чибисов и А. А. Михайлова, Труды НИКФИ, вып. 3, 143, 1935; К. В. Чибисов, Сов. КФП, 1, № 4, 35, 1935; К. В. Чибисов, C. R. IX Congr. Intern. phot., Paris 405, 1935.
2. К. В. Чибисов, А. А. Титов и А. А. Михайлова, ДАН, 54, 713, 1946; Журн. физ. хим. 21, 643, 1947.
3. А. А. Титов, Труды НИКФИ, вып. 7, стр. 52, 1947.

ЧАСТОТНО-МОДУЛЯЦИОННАЯ ТЕОРИЯ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

М. И. Батуев

В случае образования водородной связи имеет место соприкосновение двух колебаний — I и II:



I — межатомное колебание связанных в гидроксильной группе валентной связью двух атомов O и H; II — межмолекулярное колебание связанных водородной связью молекул. Как показали наши исследования кислот [1], частоты этих последних колебаний очень низки, лежат в области крыльев линии Рэлея*.

Указанные два вида колебаний, как видно, характеризуются резко различными диапазонами собственных частот и параметрически связаны: колебание II воздействует на колебание I посредством периодического изменения параметров системы O — H, а не путем создания явной силы (как у вынужденных колебаний, происходящих в результате непосредственного воздействия внешней силы). Другими словами, в рассматриваемом случае имеются все условия для возникновения в самом веществе так называемых частотно-модулированных колебаний. Эти частотно-модулированные внутримолекулярные колебания наряду с другими собственными колебаниями ассоциированных через водородную связь молекул в свою очередь при соприкосновении со световыми колебаниями модулируют эти последние, вызывая эффект комбинационного рассеяния света, который применительно к рассматриваемому случаю является как бы уже вторичным эффектом — модуляцией световых колебаний частотно-модулированными колебаниями вещества. Протекая именно в самом веществе, рассматриваемая частотная модуляция в силу ее особенностей оказывает влияние на параметры группы O — H, а тем самым и на химическую природу этой группы.

---

* Идентификация низких частот в области 0—300 см⁻¹ у веществ с водородной связью с частотами колебаний по водородной связи мной произведена в статье, опубликованной в ЖФХ 21, 137, 1947 и Изв. АН СССР, серия физич. 9, 336, 1947. Е. Ф. Гросс и В. И. Вальков опубликовали три статьи [ДАН, 67, 619, 1949; 68, 735 1949; 68, 1013, 1949]; посвященных этому же вопросу со ссылкой на мои работы лишь в третьей статье. Неупоминание ими моих исследований именно в первой статье, ориентированной всецело на литературном материале, создает впечатление о полной независимости работ Е. Ф. Гросса и В. И. Валькова от моих, что не соответствует действительности.

Как известно, вопрос о частотно-модулированных колебаниях играет большую роль в самых разнообразных областях физики, астрономии, техники, а в последние 10—15 лет особенно в радиотехнике [2, 3, 4]. Оказывается, этот вид модуляции имеет место и в исследуемых нами специфических внутри- и межмолекулярных процессах с водородной связью. Рассмотрим вкратце особенности частотной модуляции.

Если бы не было периодического изменения в воздействии на атом H со стороны атома O молекулы OR_1, то атом H колебался бы под влиянием водородной связи со смещенной частотой ν_0 около среднего межатомного расстояния r_0. Но указанное воздействие атома O молекулы OR_1 на атом H периодически меняется с частотой ω межмолекулярных колебаний $ROH...OR_1$, что приводит к соответствующему изменению межатомного расстояния r_0, силовой константы связи O — H и, следовательно, частоты колебания связи O — H по закону $\nu(t) = \nu_0(1 + k\cos\omega t)$, если модулирующую функцию полагать косинусоидальной с частотой модуляции ω (k — коэффициент глубины модуляции). Тогда колебание O — H, принятое нами гармоническим (при начальной фазе $\varphi = 0$)

$$x = A_0 e^{i\nu_0 t},$$

будет испытывать отступление от ангармоничности по закону

$$x = A_0 \sum_{-\infty}^{+\infty} J_n(\mu)\, e^{i(\nu_0 + n\omega)t}, \qquad (1)$$

где J_n — n-бесселева функция первого рода, μ — индекс модуляции

$$\mu = \frac{k\nu_0}{\omega}. \qquad (2)$$

Вместо частоты ν_0 в частотно-модулированном колебании получается спектр частот $\nu_0 \pm n\omega$, где $n = 1, 2, 3...$

Из соотношения (1) вытекает, что в результате частотной модуляции происходит перераспределение энергии колебания O — H между «несущей» частотой ν_0 и появляющимися в результате модуляции боковыми частотами. При этом перераспределении сумма мощности боковых частот и «несущей» остается неизменной в силу известного соотношения:

$$J_0^2(\mu) + 2\sum_{n=1}^{\infty} J_n^2(\mu) = 1; \qquad (3)$$

она равна мощности немодулированной несущей частоты.

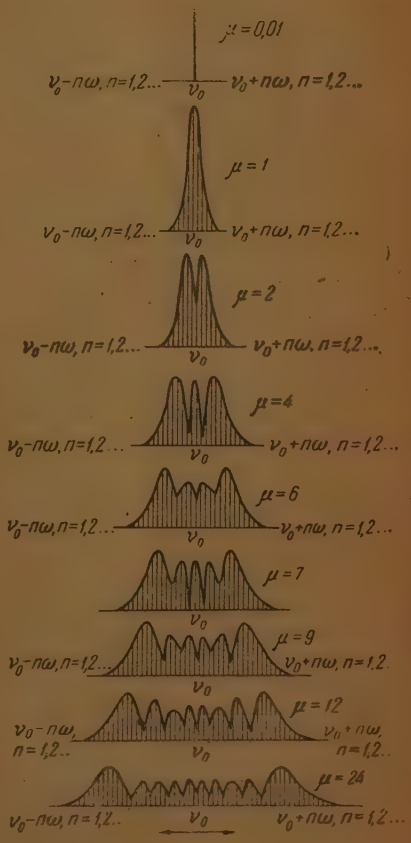
Характер перераспределения энергии по спектру при частотной модуляции зависит от величины коэффициента модуляции μ: при малой величине μ боковые частоты фактически не появляются; с ростом μ число имеющих практическое значение боковых частот растет, но ввиду быстрой сходимости рядов из бесселевых функций оно в общем невелико. В ряде случаев амплитуды боковых частот даже превышают амплитуду «несущей», т. е. энергия частотно-модулированного колебания сосредоточивается, главным образом, в боковых частотах (см. рисунок).

Для веществ в жидком состоянии модулирующая частота ω ($ROH...OR_1$) обычно представлена в спектре не в виде линии, а в виде полоски, которая, например, у муравьиной кислоты охватывает интервал почти до 300 см$^{-1}$. Физически частотную модуляцию, представленную такого рода полоской, можно истолковать следующим образом. В каждый данный момент исследуемое вещество представляет собой статистическую совокупность пара-

метрически связанных осцилляторов I и II. Каждому частотно-модулирующему осциллятору, колеблющемуся в данный момент около среднего межатомного расстояния b_r, соответствует частотно-модулируемый осциллятор со средним межатомным расстоянием a_r. Эту совокупность связанных осцилляторов можно рассматривать как некоторое равновесное состояние вещества. В соответствии с этим имеется набор модулирующих частот ω_r и набор модулируемых ими частот ν_r. В результате валентное частотно-модулированное колебание О — Н будет характеризоваться не набором частот, характеризуемым соотношением (I), а накладывающимися друг на друга наборами частот (полосой), относящимися ко всей совокупности пар связанных осцилляторов:

$$s = \sum_{r=1}^{\infty} x_r = \sum_{r=1}^{\infty} A_{or} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} J_n(\mu_r)\, e^{i(\nu_{or}+n\omega_r)t}. \qquad (4)$$

Из сказанного видно, что флюктуационный [5] и частотно-модуляционный эффект в оптическом проявлении водородной связи теснейшим образом связаны. Флюктуационный эффект, естественно, всегда сопровождается частотно-модуляционным. Однако если при сочетании с флюктуационным эффектом имеет место наложение статистической совокупности частотно-модулированных дискретных спектров друг на друга согласно (4), что и находит отражение в появлении полосы О — Н, то в случае резкого ограничения флюктуаций (например, в димерных кольцах жирных кислот, в твердой фазе веществ с водородной связью и т. д.), частотно-модуляционный эффект при наличии водородной связи сохраняется, но он будет проявляться только в наборе в той или иной мере дискретных частот (несущей и боковых) согласно (1).



Спектр боковых частот в зависимости от μ при частотной модуляции

Под влиянием всех указанных факторов спектр частотно модулированных колебаний О—Н может принимать весьма различный характер: он может быть спектром дискретных частот, полосой с тем или иным распределением интенсивности, в нем могут сосуществовать полосы и дискретные частоты, причем в общем случае спектр может быть несимметричным по отношению к ν_0 как по интенсивностям частот, так и по значениям самих частот (влияние ангармоничности модулирующих и модулируемых колебаний); ширина спектра модулированных частот может быть

весьма различной. Факторы, определяющие частотную модуляцию в случае межмолекулярной водородной связи, задаются природой исследуемого вещества (структурой молекулы, особенностью группы O — H) и условиями, в которых оно находится (фазовое состояние, температура и т. п.).

В свете изложенного особый интерес представляют спектры таких амфотерных соединений, как спирты. Оказывается, что в спектрах жидких спиртов, начиная с бутилового, кроме широкой полоски с максимумом 3400 см$^{-1}$, имеется еще целый ряд частот, до сих пор не обнаруженных, лежащих как далеко в основной, так и далеко в кислотной областях спектра группы O—H (табл. 1)*. Эти вновь обнаруженные частоты особенно ярко выступают в спектрах вторичных и третичных спиртов. Две низкочастотные частоты (~3185, 3246), по интенсивности не уступающие широкой полосе ~3400 см$^{-1}$, носят у указанных спиртов диффузный характер; это — почти узкие полоски. Частоты, лежащие с высокочастотной стороны широкой полосы (за исключением сравнительно острой и интенсивной частоты ~3613 или ~3630 см$^{-1}$), также диффузны и у спиртов, начиная с амиловых, представляют, очевидно, наложение друг на друга ряда частот, близко примыкающих друг к другу. Вероятно, указанные нами частоты еще не исчерпывают всех имеющихся частот гидроксильной группы спиртов. Возможно, что некоторые из них маскируются частотами C — H, а некоторые не выявлены из-за малой их интенсивности. Особенно знаменательно появление с коротковолновой стороны полосы 3400 см$^{-1}$ частот, лежащих в значительно более высокой области, чем частоты мономерных молекул (т. е. выше ~3650 см$^{-1}$ — частоты 3890, 4200, 4640 и др.).

Таблица 1

Спектры гидроксильной группы спиртов алифатического ряда

Спирты	Частоты, см$^{-1}$
Третичный бутиловый	(2570), (2730), 3185, 3246, 3387 (полоса) 3618, 3884
Изоамиловый	(2575), (2727), 3198 дв. 3368 (полоса), 3633, 3871, 4638
Третичный амиловый .	(2570), (2730), 3190, 3240, 3400 (полоса) 3614, 3890 (полоска), 4650

В свете ранее имевшихся представлений о водородной связи этот факт совершенно непонятен и «противоестественен», так как согласно им, водородная связь может только понижать частоту O — H. В свете развитых выше представлений о частотно-модулированных колебаниях, происходящих под влиянием водородной связи в самом веществе, эти факты оказываются вполне закономерными и необходимыми.

Появление у спиртов «основных» и «кислотных» частот O — H в результате частотной модуляции отвечает их двойственной химической природе: в реакциях образования алкоголятов спирты выступают в роли кислот, в реакциях этерификации — в роли оснований; другими словами, в зависимости от условий в качестве реакционноспособных групп выступают гидроксилы или с «кислотными» или с «основными» параметрами.

* Как мы показали в предыдущей работе [6], частоты кислотных групп O—H приходятся на область ~ 2600—3600 см$^{-1}$, основных— на область ~ 3600—4200 см$^{-1}$; частоты O—H амфотерных соединений занимают некоторое промежуточное положение, перекрывая в той или иной мере обе указанные выше области частот.

У ассоциированной через водородную связь жидкой воды модулирующие частоты межмолекулярных колебаний $ROH...OR_1$ представлены полоской с максимумом ~200 см$^{-1}$. В результате модуляции этими частотами у несущей частоты модулируемого колебания O — H 3440 см$^{-1}$ (смещенная под влиянием водородной связи частота O — H) появляются боковые полоски с максимумами 3190 и 3650 см$^{-1}$, перекрывающиеся с полоской несущей частоты [7, 8]. В спектрах жидкой воды возможно появление как более высоких, так и более низких боковых частот — полосок. Так, в предельно чистой воде такую полоску можно наблюдать примерно с максимумом 3950 см$^{-1}$ при очень длительной экспозиции. Это обстоятельство является отражением двойственной природы воды, наличием у нее слабых кислотных и слабых основных свойств.

Естественно встает вопрос, почему же у кислот боковые частоты не появляются в основной области, а у сильных оснований — в кислотной, если частотно-модуляционный механизм в обоих случаях одинаков? Как мы отмечали, величина частотного отклонения $\Delta\nu$ определяется соотношением:

$$\Delta\nu = k\nu_0 = \mu\omega = \left(\frac{k\nu_0}{\omega}\right)\omega.$$

Слабая водородная связь в сильных основаниях обеспечивает меньшую глубину модуляции k, но все же довольно широкий спектр боковых частот (не заходящий, однако, в кислотный интервал) в этом случае обусловлен малой частотой модулирующих колебаний при одновременно большом значении ν_0. Наоборот, у сильных кислот влияние большой глубины модуляции обесценивается сравнительно высокой модулирующей частотой ω (которая у муравьиной кислоты особенно значительна) при одновременно резко сниженном значении ν_0. В основе всех этих свойств лежит глубоко различная структура гидроксильных групп соединений, в силу чего параметры кислотной связи O — H и иона OH^- у мономерных молекул и изолированного иона OH^- слишком различны. При вступлении гидроксильных групп в водородную связь данное различие еще более усиливается.

Выводы

1. Показано, что у веществ с водородной связью имеются все предпосылки для возникновения частотной модуляции межмолекулярными колебаниями ($RO...HOR_1$) внутримолекулярных (H — OR_1); частоты первых колебаний лежат в области крыльев линии Рэлея и в десятки, а в некоторых случаях и в сотни раз ниже частот внутримолекулярных колебаний O — H.

2. В зависимости от условий частотной модуляции спектр частотно-модулированных колебаний O — H может принимать весьма различный характер: он может быть спектром дискретных частот, полосой с тем или иным распределением интенсивности, в нем могут сосуществовать полосы и дискретные частоты, причем в общем случае спектры могут быть несимметричными по отношению к несущей частоте как по распределению интенсивности, так и по значениям частот.

3. Весьма ярко частотная модуляция проявляется в спектрах гидроксильной группы вторичных и третичных алифатических спиртов, воды; появление боковых частот у этих веществ в основной и кислотной областях объясняет амфотерность этих соединений.

4. Появление у указанных выше веществ частот O — H, лежащих в значительно более высокой области, чем частоты O — H мономерных молекул, непонятно в свете прежних представлений о водородной связи; согласно им водородная связь может только понижать частоту O — H;

на основе же развитых представлений о частотной модуляции эти факты оказываются вполне закономерными и необходимыми.

Академия Наук СССР
Институт органической химии
Москва

Поступила
12.II.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Батуев, Журн. физ. хим., **21**, 137, 1947; Изв. АН СССР, сер. физ. **9**, 336, 1947.
2. С. М. Рытов, Труды Физического института им. Лебедева АН СССР, **2**, вып. 1, 1938.
3. B. van der Pol, M. J. Strutt, Phil. Mag., **5**, 18, 1928.
4. A. Hund, Frequency Modulation, New York — London, 1942.
5. М. И. Батуев, Изв. АН СССР, сер. физич., **9**, 336, 1947.
6. М. И. Батуев, ДАН, **59**, 715, 1948; **59**, 913, 1948.
7. K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal — Raman-Effekt, Berlin, 1931, Ergänzungsband, 1937.
8. P. Gross, J. Burnham, P. Leighton, J. A. S., **59**, 1134, 1937.

ОПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ПО ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНОГО БАРЬЕРА ПЕРЕХОДА ПРОТОНА В СИСТЕМАХ О—Н ...О

М. И. Батуев

Как известно, одна и та же пара атомов, связанных в разных молекулах, может резко отличаться по своей реакционной способности в зависимости от того, в какого рода молекулу она включена. Так, атом водорода связи СН в этане и этилене крайне неподвижен, нереакционноспособен, в ацетилене он обладает весьма значительной подвижностью, в малоновой же кислоте атомы водорода метиленной группы отличаются совершенно исключительной реакционной способностью. В хлористом этиле атом хлора связи С — Cl весьма подвижен, но в хлористом этилене он совершенно нереакционноспособен и т. д.

Гидроксильная группа в этом отношении представляет не исключение, но, напротив, наиболее яркое подтверждение. Действительно, на сугубо различной реакционной способности гидроксильной группы, именно на склонности к диссоциации по связи RO ¦ H или R ¦ OH, основано образование двух обширных и важных классов соединений — оснований и кислот и промежуточного по свойствам класса амфотерных соединений. Химическая природа гидроксильной группы в этих трех классах соединений настолько глубоко различна, что не требует дальнейших пояснений.

Различие в химической природе гидроксильных (как и других) групп тех или иных соединений несомненно коренится в глубоко неодинаковой их электронной структуре, что приводит к различной величине энергии связи, межатомного расстояния, а тем самым и к неодинаковым колебательным частотам тех или иных гидроксилов. Однако этим обстоятельством часто пренебрегают. Резче всего это сказывается в том, что известные физические константы для гидроксила одного вида соединений — воды — обычно переносят и на гидроксилы других глубоко отличных по химической природе соединений, что, естественно, не дает возможности до конца внести ясность в основные химические и физические процессы, в которых проявляется различная природа тех или иных гидроксилов (как и других групп). В настоящей работе мы пытаемся сопоставить соответствующие физические константы связи О — Н гидроксильным группам, различным по химической природе.

В предыдущих работах [1] мы нашли, что одна из важнейших констант гидроксильной группы — ее колебательная частота, действительно, существенно различна у разных по химической природе гидроксилов. Так, у мономерной молекулы муравьиной кислоты она равна 3563 $см^{-1}$, воды — 3650 $см^{-1}$, у иона OH^- — 4200 $см^{-1}$, у радикала ОН мы оцениваем ее примерно в 3480 $см^{-1}$. Образование водородной связи у гидроксильной группы муравьиной кислоты приводит к смещению частоты и размытию ее в полосу в области 2600—3600 $см^{-1}$, у гидратированного иона OH^- — в области 3600—4200 $см^{-1}$, у амфотерных соединений — в промежуточной области, в той или иной степени перекрывающей указанные две области частот. Таким образом, одна из важнейших физических констант гидроксильной группы — колебательная частота — действительно непосредственно связана с различной химической природой тех или иных гидроксилов. Но резкое различие в колебательных частотах гидроксильных

групп, в свою очередь, непосредственно указывает на соответствующее резкое различие в других физических константах рассматриваемых гидроксилов — в энергии связи, а тем самым и в межатомном расстоянии.

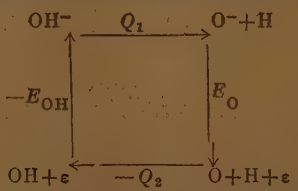
От колебательных частот естественно перейти к определению энергии связи, так как очевидно, что эти две величины находятся в определенной функциональной зависимости. Энергия связи гидроксильной группы мономерной молекулы воды термохимически определена Россини [2] в 110 ккал/моль; энергия связи иона OH^-, вычисленная нами по методу термохимического цикла Габера — Борна*, равна 145 ккал/моль; энергия связи радикала OH определена спектрально Двайером и Ольденбергом [4] в 100 ккал/моль. На основании этих данных об энергии связи и найденных нами колебательных частот различных гидрокислов мы графически определили зависимость частоты от энергии связи (рис. 1) и отсюда определили энергию связи других интересующих нас гидроксильных групп (табл. 1).

Таблица 1

Физические константы различных гидроксильных групп

	Частота νO — H (см⁻¹)	Энергия связи E (ккал/моль)	r_0 (Å)	$D = \varepsilon + {}^1/_2 h\nu$ (eV)	a*** (Å⁻¹)	Потенциальный барьер (ккал/моль)	Расстояние A между протон. ямами (Å)	O...O**** (Å)
Ион OH^- гидратированный .	3950**	127	0,929	5,75	2,18	67,4	1,14	3
Жидкая вода	3400**	95	0,955	5,00	2,16	33,4	0,80	2,76
Пропионовая кислота и следующие гомологи ряда жирных кислот	3200	85	1,019	3,89	2,15	23,0	0,67	2,73
Муравьиная кислота, кольцевой димер	2950	73	1,054	3,35	2,12	17,9	0,62	2,73
Муравьиная кислота; группа OH, представленная в спектре низкочастотным краем полимерной полосы	2700	60	1,106	2,77	2,13	7,4	0,39	2,60
Щавелевая кислота, кристаллическая, β-форма	2500	51	1,147	2,36	2,15	4,8	0,25	2,55

* Термохимический цикл построен следующим образом:



где Q_1 — энергия связи иона OH^-, E_0 — сродство атома кислорода к электрону, (50 ккал/моль [3]), Q_2 — энергия связи O— H (110 ккал/моль), E_{OH} — сродство радикала OH к электрону (85 ккал/моль [3]). Из условия равенства нулю полного изменения теплосодержания цикла находим:

$$Q_1 + E_0 - Q_2 - E_{OH} = 0 \text{ или } Q_1 = Q_2 + (E_{OH} - E_0);$$

подставляя соответствующие данные, получаем

$$Q_1 = 110 + (85 - 50) = 145 \text{ ккал / моль.}$$

** Максимум полосы.

*** $a = 2\pi\nu\sqrt{\frac{\mu}{2D}}$, где μ — приведенная масса OH, равная $1{,}563 \cdot 10^{-24}$ г.

**** Расстояние O...O, принятое при построении потенциальных кривых.

Межатомное расстояние указанных в таблице гидроксилов (кроме воды и радикала ОН [5]) мы определили по известной формуле Бэджера [6]*.

Полученные нами данные (табл. 1) дают ясное представление о глубоко различной физической природе различных по химической природе гидроксильных групп, они отчетливо указывают на физические основы различного поведения тех или иных гидроксилов в химических реакциях.

Мы располагаем теперь всеми необходимыми данными для построения кривых потенциальной энергии различных гидроксилов по известной формуле Морзе [7], а вместе с тем можем оценить и величину потенциального барьера для перехода протона от «своего» атома кислорода к другому, с которым он связан водородной связью, и обратно по схеме:

$$\underset{(1)}{O}—\underset{(2)}{H}\ldots\underset{(3)}{O}\rightleftarrows\underset{(1)}{O}\ldots\ldots\underset{(2)}{H}—\underset{(3)}{O}.$$

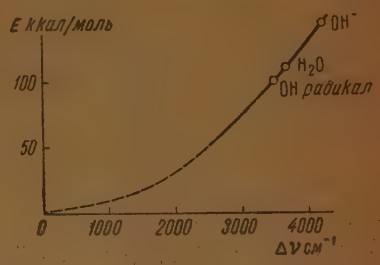


Рис. 1. Зависимость энергии связи от частоты у различных групп О—Н

Эту оценку мы сделаем графически, учитывая, что в случае осуществления указанного перехода системы $\underset{(1)}{O}—\underset{(2)}{H}\ldots\underset{(3)}{O}$ и $\underset{(1)}{O}\ldots\underset{(2)}{H}—\underset{(3)}{O}$ адекватны и потенциальный барьер может быть определен графически из пересечения симметричных потенциальных кривых для групп $\underset{(1)}{O}—\underset{(2)}{H}$ и $\underset{(2)}{H}—\underset{(3)}{O}$.

Необходимые данные для построения этих кривых по формуле Морзе:

$$U_r = D\left(e^{-2a[r-r_0]} - 2e^{-a[r-r_0]}\right)$$

приведены в табл. 1. Там же приведены и полученные нами данные о величине потенциального барьера.

Как видно из табл. 1 и рис. 2, если величина потенциального барьера чрезвычайно велика у гидратированного иона OH^-, то она, если и намного меньше, все же еще весьма значительна даже у кольцевых димеров такой кислоты, как муравьиная — 23 ккал/моль. Даже в этом случае не приходится говорить ни о каком переходе протона через потенциальный барьер под влиянием только водородной связи; для этого требуется значительная энергия активации.

Лишь у гидроксильных групп жидкой муравьиной кислоты, которые представлены в комбинационном спектре длинноволновым краем полимерной полосы** (их частота ~ 2700 см$^{-1}$), потенциальный барьер опускается до 7,4 ккал/моль, т. е. до величины, соизмеримой с энергией водородной связи. Несомненно, низкочастотный край полимерной полосы в в 2700 см$^{-1}$ нами несколько завышен, при более длительной экспозиции,

---

* Согласно формуле Бэджера межатомное расстояние $r = \sqrt[3]{\frac{c_{ij}}{f}} + d_{ij}$, где f — силовая константа, c_{ij} и d_{ij} — постоянные, зависящие от положения двух атомов в периодической системе (i и j — обозначение горизонтальных рядов периодической системы, в которых находятся атомы рассматриваемой связи; для гидроксильной группы $\sqrt[3]{c_{ij}} = 57{,}1$; $d_{ij} = 0{,}335$; недостающие данные для f различных гидроксилов оценены из энергий связей).

** Полосу гидроксильной группы в комбинационных спектрах можно истолковать как результат наложения (флюктуационный и частно-модуляционный эффекты [8]) частот гидроксильных групп, характеризующихся различными физическими константами. На рис. 3 изображены потенциальные кривые двух крайних систем О — Н...О жидкой муравьиной кислоты, одна из которых представлена в спектре низкочастотным, другая — высокочастотным краем полосы; между ними заключены потенциальные кривые всех других систем О—Н...О.

вероятно, можно выявить еще более низкочастотный край этой полосы, так что в действительности в жидкой муравьиной кислоте имеются гидроксильные группы, характеризующиеся еще меньшим потенциальным барьером, для преодоления которого требуется ничтожная энергия активации.

Мы видим, таким образом, что у сильных органических кислот, несомненно, имеется более или менее значительное количество таких гидроксильных групп, у которых преодоление протоном потенциального барьера не составляет труда. Константа диссоциации у муравьиной и уксусной кислот в соответствии со всем этим пе-

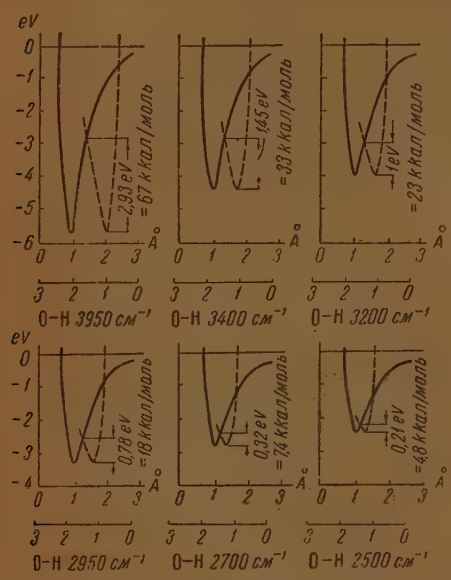


Рис. 2. Потенциальная энергия O—H различных систем O—H...O и величина потенциального барьера возможных переходов O—H...O ⇄ O...H—O

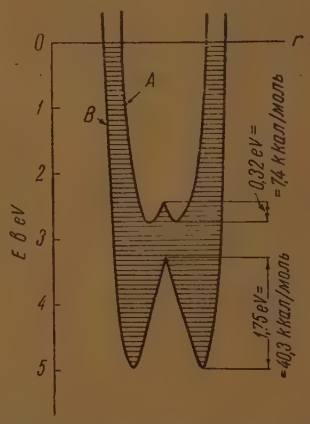


Рис. 3. Предельные кривые *A* и *B* потенциальной энергии ассоциированных групп жидкой муравьиной кислоты

сравнимо более высокая, чем у последующих гомологов ряда, характеризующихся почти полным преобладанием кольцевой димерной ассоциации и сравнительно значительным потенциальным барьером. У амфотерной жидкой воды константа кислотной диссоциации крайне незначительна, она обусловлена наличием у воды незначительного количества гидроксильных групп, частоты которых из-за незначительной интенсивности, очевидно, не наблюдаемы в спектре, теряются в фоне (видимая низкочастотная граница полосы у жидкой воды находится в области ~ 3000 см$^{-1}$; потенциальный барьер для таких гидроксильных групп еще превышает 20 ккал/моль).

Только у очень сильных органических кислот (муравьиной, двуосновных) можно говорить (и то лишь по отношению к незначительному количеству молекул) о возможности протонного перехода вследствие сравнительно незначительного у них потенциального барьера. Но так как и у них потенциальный барьер существует, то протон колеблется, как правило, около «старого» или «нового», но всегда «своего» атома кислорода. Подтверждением этого является наличие в спектрах этих кислот частот гидроксильной группы*; потенциальные кривые систем O — H...O и у этих соединений характеризуются двумя, а не одним минимумом, как это неправильно представляли Бернаиль, Хаггинс, Юббелоде, Мэзон и другие [9,1].

* Эти частоты могут быть размыты в полоску вследствие происходящего периодического перехода протона через потенциальный барьер [8].

Поэтому нет никаких оснований говорить о протонном резонансе, как основе водородной связи (вопреки теории Берналя и других).

Таким образом, исходя из оптических данных, мы нашли, что в основе различной химической природы гидроксильных групп лежит глубоко различная их физическая природа, которая находит яркое отражение в сугубо различных физических константах тех или иных гидрокислов. Вместе с тем, исходя из оптических данных, мы нашли ту предельную гидроксильную группу, по отношению к которой можно говорить о наличии протонного перехода в системе O — H...O под влиянием водородной связи: колебательная частота ее лежит ниже области 2500 $см^{-1}$, энергия связи — ниже 50 ккал/моль, межатомное расстояние превышает 1,14 Å*; потенциальный барьер в системе O — H...O с такой группой совсем незначителен.

Изложенное показывает, что, определяя оптическую характеристику той или иной гидроксильной группы, мы можем предсказать ее химические свойства, т. е. определить ее реакционную способность.

Выводы

1. Показано, что в основе различной химической природы гидроксильных групп лежит глубоко неодинаковая их физическая природа, что находит отражение в сугубо различных основных физических константах: энергии связи, частоте колебаний, межатомном расстоянии. Эти константы в работе определены для гидроксильных групп различных соединений, в том числе методом расчета термохимического цикла определена энергия связи иона OH^-.

2. Определен потенциальный барьер для перехода протона в различных по химической природе системах O — H...O.

3. Определена та предельная гидроксильная группа, по отношению к которой можно говорить о наличии протонного резонанса в системе O — H...O. Указаны физические константы этой группы.

Академия Наук СССР
Институт органической химии
Москва

Поступила
12.II.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Батуев, ДАН, **59**, 715, 1948; **59**, 913, 1948.
2. F. D. Rossini, Bur. Stand. J. Res., **6**, 1, 1931.
3. W. W. Lozier, Phys. Rev. **45**, 752, 1934; J. Weiss, Trans. Farad. Soc. **31**, 966, 1935.
4. R. J. Dwyer, O. Oldenberg, J. Chem. Phys., **12**, 351, 1944.
5. H. A. Sciner, Trans. Far. Soc., **41**, 645, 1945.
6. R. Badger, J. Chem. Phys., **2**, 128, 1934; **3**, 710, 1935.
7. P. M. Morse, Phys. Rev., **34**, 57, 1929.
8. М. И. Батуев, Журн. физ. хим., **23**, 1399, 1949.
9. J. D. Bernal, H. D. Megaw, Proc. Roy. Soc., A **151**, 384, 1935; M. L. Huggins, J. Phys. Chem., **40**, 723, 1936; A. R. Ubbelohde, J. Woodward, Proc. Roy. Soc., A **185**, 448, 1946; W. P. Mazon, Phys. Rev., **72**, 854, 1947.
10. И. П. Грагеров, Г. П. Миклухин, ДАН, **62**, 79, 1948.

---

* В недавно опубликованной работе Грагеров и Миклухин [10] показали изотопным методом отсутствие протонного перехода в комплексах, образованных при посредстве водородной связи гидрохинон — хинон. Так как низкочастотный край полосы O—H гидрохинона лежит в области не ниже 3100 $см^{-1}$, то согласно нашим данным протонный переход в системе гидрохинон — хинон невозможен; результаты исследования указанной системы изотопным методом подтверждают наши выводы.

СОРБЦИЯ И СТРУКТУРА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

VII. ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ТЕОРИЯ АДСОРБЦИИ И СТРУКТУРА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

Л. В. Радушкевич

В предыдущей работе и ранее [1] на ряде примеров экспериментально было показано, что при адсорбции паров органических веществ на различных активных углях достаточно хорошо оправдывается предложенное нами соотношение

$$w = w_0 e^{-k\varepsilon^2}, \tag{1}$$

где w — объем ожиженного пара в адсорбированном состоянии при упругости пара p, величина w_0 — предельный объем заполнения при упругости насыщенного пара p_s, k — некоторая константа, а ε — адсорбционный потенциал, выражаемый по Поляни как

$$\varepsilon = RT \ln \frac{p_s}{p}. \tag{2}$$

В написанном выше виде формула (1) есть уравнение «обращенной» характеристической кривой и обладает всеми теми свойствами, которые следуют для этой кривой из потенциальной теории адсорбции Поляни для пористых адсорбентов.

Систематическое применение этого уравнения к данным по сорбции паров бензола при 20° С на разнообразных по своему происхождению активных углях с небольшим и средним обгарами показало весьма хорошее подтверждение уравнения на опыте в широком интервале относительных давлений. Эти результаты наводят на мысль о том, что формула (1) не является просто удачно подобранным эмпирическим уравнением, а связана с определенными физическими закономерностями. В настоящей статье делается первая попытка вскрыть эти закономерности, причем главное внимание обращено на структуру пористых адсорбентов и прежде всего на структуру активных углей.

Пористыми адсорбентами, к которым, кроме активных углей, относятся также шабазит, силикагели и другие материалы, принято называть вещества, обладающие значительной сорбционной емкостью за счет наличия в них весьма мелких пор, называемых микропорами. Размеры микропор точно неизвестны, однако по косвенным данным их оценивают значением 10—20 Å [2], рассматриваемым как радиус эквивалентного цилиндра или шара. При изучении структуры пористых адсорбентов общепринято считать, что в каждом образце такого адсорбента имеются микропоры различных радиусов и поэтому особенности структуры характеризуют некоторым распределением пор по радиусам.

Хотя экспериментально это распределение еще недостаточно изучено, в настоящее время принципиально на этот вопрос можно установить две точки зрения в связи с той или иной гипотезой о происхождении самих микропор. Можно допустить, во-первых, что функция распределения вообще различна в разных образцах сорбентов, полученных различными методами и из разного исходного материала. Так, можно было бы допустить, что активный уголь, полученный из антрацита, характеризуется рас-

пределением микропор по размерам иным, чем, положим, активный уголь из древесины или из сахара. Подобным образом можно было бы допустить, что распределение микропор по размерам может существенно зависеть от способа активирования. С другой стороны, допустимо предположение, что активный уголь, будучи сильно диспергированным графитовым телом, вне зависимости от метода получения и происхождения должен обладать во всех случаях примерно одинаковой микропористой структурой, которая связана с определенным состоянием графитового тела и не должна быть случайной. Повидимому, вторая точка зрения ближе отвечает действительности, так как на основании данных по адсорбции в микропористости многих активных углей обнаруживается больше сходства, чем различия. Основные отличия проявляются главным образом в так называемых переходных порах, а также в макропорах, но на этом вопросе мы останавливаться здесь не будем. Еще в большей степени подтверждается вторая точка зрения при изучении других пористых сорбентов, например силикагелей, которые также отвечают определенному состоянию двуокиси кремния и должны поэтому иметь много сходства в структуре микропор.

Основанием для широких обобщений в данной области являются современные результаты по изучению структуры тонкопористых сорбентов, полученные путем применения рентгеновского анализа. По расширению линий на дебаеграммах для пористых сорбентов оценивают размеры мелких кристаллитов, входящих в состав структуры [3]. Это дает повод считать, что микропоры образуются в результате беспорядочного сложения подобных кристаллитов. Хотя формально путем обработки дебаеграмм можно оценивать величину кристаллитов сорбентов, тем не менее в настоящее время реальность существования таких образований находится под большим сомнением. Так, по исследованиям Захариасена [4] структуру многих стекол, в том числе и силикагелей, следует рассматривать как результат неупорядоченного сложения стеклообразующих элементов, например, SiO_4, составляющих пространственные цепи разной длины*. Как известно, эта точка зрения устраняет противоречия в прежних представлениях о структуре силикатных стекол Рандаля, Рукби и Купера [5]. Прежние представления основывались на допущениях существования в стеклах SiO_2 микрокристаллитов кристобалита, которым по размытым интерференционным гало приписывали средний размер 15 Å. Однако в этой картине был обнаружен ряд разногласий с опытными данными и она была оставлена. Пользуясь теорией Захариасена и более поздними данными работ Уоррена [6], Хэгга [7] и др., мы должны притти к выводу о том, что наличие цепочечного расположения стеклообразующих элементов можно толковать, как факт существования свободных объемов или дырок, характерных для жидкостей вообще и, в частности, для стеклообразного состояния [8]. Эти свободные объемы вполне последовательно отождествлять с весьма малыми полостями в пористом сорбенте, которые принято называть микропорами.

Для активных углей по последним данным Гибсона, Гологана и Рилея [9] характерно неупорядоченное пространственное расположение шестичленных элементарных графитовых колец C_6, отвечающее так называемой турбостратной модели «аморфного углерода». Из этих представлений следует, что для активных углей микропоры являются не промежутками между правильными кристаллами графита, как было принято раньше, а свободными объемами между шестичленными кольцами C_6.

Таким образом, микропоры так называемых пористых сорбентов представляют собой не случайные промежутки за счет неупорядоченной уклад-

* Наиболее прямое и теоретически обоснованное доказательство цепочечной структуры силикатных стекол получено при использовании теории теплоемкости В. В. Тарасова. См., например, В. В. Тарасов, ДАН СССР, **46**, 22, 117, 1945. Труды МХТИ им. Менделеева **9**, 27, 1947.

ки мелких кристаллитов, а свободные объемы в молекулярной структуре, имеющей некоторое подобие переохлажденной жидкости. Отсюда следует, что микроструктура пористых сорбентов является характерной для данного вещества, отвечающей определенному состоянию последнего, и эта структура при известных условиях воспроизводима в такой мере, в какой воспроизводимо это фазовое состояние. Различие в структуре, зависящее от исходного материала и условий получения, касается только переходных пор и так называемых макропор, которые мы здесь не рассматриваем. Следовательно, в основе микропористой структуры должна лежать некоторая характеристическая функция распределения, а не случайное эмпирическое соотношение. Регулярное соблюдение уравнения характеристической кривой для различных активных углей при небольшом и среднем обгарах, повидимому, указывает на правильность сделанного вывода. Это уравнение должно приводить, таким образом, к представлению о структуре пористых сорбентов.

По современным воззрениям при адсорбции парообразных органических веществ на пористых адсорбентах главную роль играет дисперсионное взаимодействие молекул пара с молекулами адсорбента, в связи с чем при не слишком малых давлениях возможна полимолекулярная адсорбция [10]. При повышенной равновесной упругости пара к эффекту дисперсионного взаимодействия может присоединяться явление капиллярной конденсации в переходных порах.

Еще в работах Поляни [11] было показано, что в клиновидной щели весьма малых размеров должно иметь место значительное повышение дисперсионного взаимодействия за счет увеличения адсорбционного потенциала, характеризующего аттракционное поле внутри этой щели. В связи с этим в свободных объемах пористых адсорбентов также следует ожидать повышения адсорбционного потенциала, если считать, что эти объемы достаточно малы. Считая, что свободные объемы пористого сорбента имеют различные размеры, мы должны притти к выводу, что пористые сорбенты характеризуются энергетической неоднородностью. Принципиально безразлично, каким образом мы отмечаем эту энергетическую неоднородность. Для этой цели мы можем использовать, например, адсорбционный потенциал по Поляни для сорбции паров при температуре, значительно ниже критической температуры для данного парообразного вещества. В этих условиях без большой погрешности можно принять выражение (2), соответствующее работе сжатия пара в изотермическом процессе от равновесного давления p до давления насыщенного пара p_s над поверхностью ожиженного вещества в микропорах. При этом допускается, как обычно, что вся величина адсорбции отвечает ожиженному пару и что плотность вещества в адсорбированном состоянии равна нормальной плотности жидкости. Хотя эти допущения являются грубо приближенными, мы не внесем большой ошибки в последующие рассуждения, отождествляя адсорбционный потенциал с дифференциальной молярной работой адсорбции, которая характеризует не состояние, а определенный процесс [12].

Задача нашего исследования заключается в выводе распределения адсорбционного потенциала в пористом сорбенте. При решении этой задачи мы могли бы рассматривать распределение потенциала в каждом отдельно взятом свободном объеме (микропоре) и затем наложить на эту закономерность функцию распределения самих свободных объемов в данной массе сорбента. Но такой прием мало рационален, во-первых, потому, что сама потенциальная теория является, как было сказано, грубым приближением к действительности. Во-вторых, при выводе распределения потенциала в каждой микропоре мы, строго говоря, не всегда можем применять интегрирование при нахождении потенциала в данной точке поля ввиду малости микропор. Поэтому более правильно ввести примерно ту же степень приближения в расчетах, что и в основных выводах теории и отказаться от детального изучения распределения потенциала в каждой

микропоре. Взамен этого мы представим себе, что каждая микропора характеризуется определенным средним значением адсорбционного потенциала и будем изучать распределение средних адсорбционных потенциалов в данной массе адсорбента. Для упрощения примем далее, что средний адсорбционный потенциал для плоской поверхности есть нуль, и будем рассматривать те значения ε, которые превышают этот минимум. Наконец, условимся в дальнейшем рассматривать лишь непрерывное распределение адсорбционного потенциала по микропорам в связи с весьма большим количеством последних и с отсутствием каких-либо ограничений в распределении величин самих микропор. Последнее допустимо, если рассматривать пористые сорбенты как «аморфные» тела или переохлажденные жидкости, где дырки нельзя считать дефектами решетки.

Изложенные соображения приводят нас к такой приближенной схеме адсорбционного процесса в пористых адсорбентах:

1) Каждый пористый адсорбент характеризуется набором свободных объемов (микропор) с определенным распределением средних адсорбционных потенциалов, причем это распределение является непрерывным.

2) При очень малых относительных равновесных давлениях p/p_s практически все микропоры являются незаполненными, причем в отдельных активных местах имеет место мономолекулярная адсорбция, которой мы пренебрегаем. Только в наиболее мелких микропорах с исключительно высоким значением адсорбционного потенциала образуется адсорбированная жидкость за счет действия значительных сил, обусловленных дисперсионным эффектом.

3) При увеличении относительного равновесного давления происходит последовательное заполнение свободных объемов конденсированной жидкой фазой так, что сперва заполняются наиболее активные микропоры с большим потенциалом, а затем микропоры с меньшим адсорбционным потенциалом. При каждом равновесном давлении оказываются заполненными те свободные объемы, в которых средний потенциал равен или больше потенциала ε, выражаемого формулой (2).

4) Когда упругость пара близка к p_s, в процессе может принимать участие капиллярная конденсация в переходных порах, в которых заполнение уже не связано с повышением адсорбционного потенциала. Отсюда следует, что рассмотренная схема заполнения имеет значение лишь до определенной стадии процесса адсорбции. Присутствие макропор в адсорбенте не отражается на ходе процесса, так как стенки макропор включают в себя микропоры, где и происходит адсорбция, тогда как сами макропоры в процессе не участвуют из-за отсутствия повышения в них величины адсорбционного потенциала.

5) Рассмотрим общее математическое описание схемы сорбционного процесса в пористом сорбенте.

Пусть в единице массы адсорбента имеется ν_0 свободных объемов (микропор), причем ν_0 весьма велико.

Вероятность того, что в единице массы сорбента адсорбционный потенциал лежит в интервале от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$, равна:

$$dW_\varepsilon = A \cdot f(\varepsilon)\, d\varepsilon, \tag{3}$$

где $f(\varepsilon)$ — функция распределения адсорбционных потенциалов, а A — постоянная, определяемая из интеграла нормировки:

$$J = A \int_0^\infty f(\varepsilon)\, d\varepsilon = 1. \tag{4}$$

Распределению адсорбционных потенциалов в адсорбенте соответствует некоторое (иное) распределение свободных объемов в том же сорбенте. Если v — величина объема какой-либо микропоры, то вероятность того,

что свободные объемы в единице массы лежат в интервале от v до $v + dv$, равна

$$dW_v = B \cdot F(v)\, dv, \tag{5}$$

где $F(v)$ — соответствующая функция распределения и B — постоянная, также определяемая из интеграла нормировки, подобно (4). Очевидно, обе функции $f(\varepsilon)$ и $F(v)$ связаны, так как обе переменные ε и v являются взаимозависимыми. Именно, легко принять, что

$$\varepsilon = \varphi(v), \tag{6}$$

причем для данного v потенциал ε однозначно определен.

Масса ожиженного вещества, заполняющая при адсорбционном равновесии свободный объем v, равна:

$$q = \rho \cdot v, \tag{7}$$

где ρ — плотность жидкости при температуре опыта. Приближенно можно считать ρ постоянной. Легко видеть, что q является функцией ε, так как v и ε связаны соотношением (6); следовательно, $q = q(\varepsilon)$.

Число свободных объемов на единицу массы адсорбента с потенциалом от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$ равно

$$d\nu = \nu_0 A \cdot f(\varepsilon)\, d\varepsilon$$

и количество адсорбированного вещества в этих объемах

$$da = \nu_0 A \cdot f(\varepsilon) \cdot q(\varepsilon)\, d\varepsilon.$$

Полная величина адсорбции при равновесной упругости пара p_1, когда заполнены все свободные объемы с потенциалом от $\varepsilon_1 = RT \ln p/p_s$ до практически бесконечно большого ε, есть

$$a = \nu_0 A \cdot \int_{\varepsilon_1}^{\infty} q(\varepsilon) \cdot f(\varepsilon)\, d\varepsilon = \nu_0 A \cdot \int_{\varepsilon_1}^{\infty} \Phi(\varepsilon)\, d\varepsilon, \tag{8}$$

если положить

$$\Phi(\varepsilon) = q(\varepsilon) \cdot f(\varepsilon). \tag{9}$$

Формула (8) есть интегральное соотношение, связывающее количество адсорбированного вещества с адсорбционным потенциалом ε_1 или с равновесным давлением пара. Она представляет собой уравнение изотермы адсорбции пара на пористом энергетически неоднородном адсорбенте. Если мы разделим обе части равенства (8) на плотность жидкости, то получим уравнение характеристической кривой

$$w = w_0 \int_{\varepsilon_1}^{\infty} \Phi(\varepsilon)\, d\varepsilon, \tag{10}$$

где w — объем ожиженного вещества при давлении p_1, а величина $w_0 = \frac{\nu_0 A}{\rho}$. Соответственно можно положить

$$a_0 = \nu_0 A, \tag{11}$$

где a_0 — предел адсорбции, достигаемый при $p = p_s$.

Формулы (8) и (10) носят общий характер и могут быть применены к различным пористым адсорбентам, когда возможно применение потенциальной теории полимолекулярной адсорбции. Однако функции $q(\varepsilon)$ и $f(\varepsilon)$ должны быть специально определены.

Для активных углей с умеренным обгаром было показано хорошее соблюдение на опыте формулы (1). Сравнивая выражения (1) и (10), легко находим для этого частного случая подинтегральную функцию:

$$\Phi(\varepsilon) = 2k\varepsilon e^{-k\varepsilon^2}. \tag{12}$$

Сделанное сопоставление еще недостаточно, так как поставленная вначале задача о распределении адсорбционных потенциалов и свободных объемов остается неразрешенной из-за отсутствия данных о функции $q(\varepsilon)$, входящей в формулу (9).

Очевидно, $\Phi(\varepsilon)$ представляет собой одновременно емкостную и энергетическую характеристику структуры пористого сорбента. В дальнейшем по мере накопления опытного материала мы будем все точнее разделять обе характеристики структуры и сможем найти по отдельности как dW_ε, так и dW_v. Пока остается путь приближенного суждения о виде обеих функций распределения, основанный на некоторых временных гипотезах, достаточно, впрочем, правдоподобных.

При вычислении адсорбционного потенциала внутри полостей правильной геометрической формы Де-Бур и Кюстерс [13] показали, что в середине полости адсорбционный потенциал обратно пропорционален объему полости и зависит от формы данной полости*. Таким образом, для активных углей можно в первом приближении считать, что средний адсорбционный потенциал в свободном объеме v обратно пропорционален величине объема, т. е.

$$\varepsilon = \frac{b}{v}, \tag{13}$$

где b — коэффициент, зависящий от формы поры и содержащий молекулярные константы для адсорбента и сорбируемого пара. Соотношение (13) в сочетании с (7) дает возможность положить, что

$$q(\varepsilon) = \frac{\rho b}{\varepsilon}. \tag{14}$$

Подставляя найденное для активных углей выражение (12) вместе с (14) в формулу (9), находим

$$f(\varepsilon) = \frac{2k}{\rho \cdot b}\varepsilon^2 e^{-k\varepsilon^2}. \tag{15}$$

Мы получили, таким образом, максвеллово распределение адсорбционных потенциалов в активных углях.

Из интеграла нормировки (4) находим

$$A = 2\sqrt{\frac{k}{\pi}} \cdot \rho b. \tag{16}$$

Вводя (15) и (16) в формулу (3), получаем выражение для вероятности адсорбционного потенциала в интервале от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$:

$$dW_\varepsilon = \frac{4}{\sqrt{\pi}} k^{3/2} \varepsilon^2 e^{-k\varepsilon^2} \cdot d\varepsilon, \tag{17}$$

т. е. выражение для вероятности при максвелловой функции распределения. Наконец, находим обычным путем значение наивероятнейшего и среднего адсорбционных потенциалов:

$$\varepsilon_{max} = \frac{1}{\sqrt{k}}$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \varepsilon_{max} = 1{,}129\varepsilon_{max}.$$

---

* Б. В. Дерягин обратил наше внимание на то, что обратная зависимость между адсорбционным потенциалом и объемом полости получается также из анализа размерностей для геометрически подобных полостей любой формы, если только пользоваться законом сил, обратно пропорциональных 7-й степени расстояния.

Здесь усреднение относится ко всем микропорам единицы массы угля. Предельный объем заполнения может быть найден с помощью выражения (16). Имеем:

$$w_0 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \nu_0 \cdot V, \tag{18}$$

где V — объем микропоры с наивероятнейшим адсорбционным потенциалом

$$V = \frac{b}{\varepsilon_{\max}}. \tag{18'}$$

Как и следовало ожидать, предельный объем заполнения тем больше, чем больше число микропор в единице массы сорбента и чем больше объемы микропор с наивероятнейшим потенциалом. Конечно, w_0 не зависит от молекулярных констант и плотности жидкости.

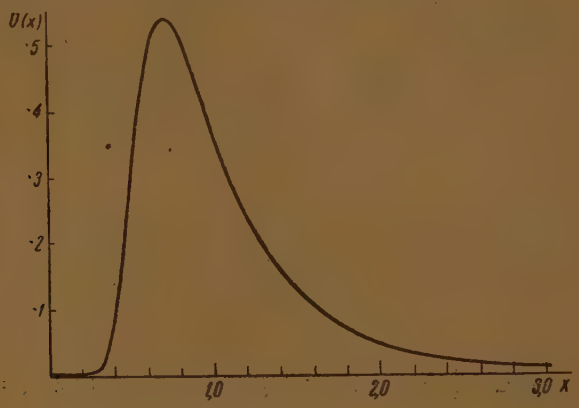


Рис. 1. $U(x) = (x) = x^{-4} \cdot e^{-1/x^2}$; $x_m = 0{,}707$

Считая, что распределение адсорбционных потенциалов, полученное при допущении (13), близко соответствует действительности, мы можем перейти от вероятности dW_ε по формуле (17) к вероятности dW_v из соотношения (5). Осуществляя этот переход с учетом функции (13), получаем интересующую нас вероятность того, что объем микропоры лежит в интервале от v до $v + dv$:

$$dW_v = \frac{4}{\sqrt{\pi}} k^{3/2} b^3 v^{-4} \cdot e^{-kb^2/v^2} \cdot dv. \tag{19}$$

Отсюда мы видим, что в основе распределения свободных объемов лежит функция

$$U(v) = v^{-4} \cdot e^{-v^{-2}}. \tag{20}$$

На рис. 1 представлен график этой функции, из которого видно, что объемы микропор лежат в узких пределах и что распределение имеет максимум. Далее мы видим, что со стороны малых микропор кривая идет очень круто, тогда как объемы более крупных микропор изменяются в более широком интервале и кривая растянута. Слева имеется весьма резкий подъем, что позволяет сделать заключение о практическом отсутствии микропор меньших, чем некоторое v'. Наивероятнейший объем $v_{\max}$ может быть легко рассчитан по уравнению (20). Он равен

$$v_{\max} = b\sqrt{\frac{k}{2}}, \tag{21}$$

или

$$v_{max} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{b}{\varepsilon_{max}} = \frac{1}{\sqrt{2}} V, \qquad (21')$$

где V — объем, отвечающий наивероятнейшему потенциалу ε_{max} по формуле (18). Как и следовало ожидать, максимум на кривой распределения потенциала не соответствует максимуму на кривой распределения объемов. Далее можно показать, что предельный суммарный объем микропор может быть представлен в виде

$$w_0 = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \cdot \nu_0 v_{max}. \qquad (22)$$

До сих пор мы при нахождении функций распределения не пользовались никакой моделью свободных объемов в активном угле. В этом заключается большое преимущество введенных нами функций распределения адсорбционных потенциалов и объемов микропор, потому что обе функции могут быть получены из опытов по адсорбции при введении небольшого числа гипотез. Если бы мы хотели дать распределение микропор по линейным размерам, например по диаметрам или по ширине, то неизбежен был бы вопрос о форме микропор. Не имея никаких сведений об этой характеристике, мы можем только допустить, что в активных углях, повидимому, отсутствует какая-либо анизотропия в расположении элементарных графитовых групп. Поэтому для грубого представления можно считать микропоры сферическими. В таком случае от функции $U(v)$ нетрудно перейти к функции распределения пор по радиусам. При этом легко показать, что это распределение оказывается еще значительно более узким, чем распределение пор по объемам.

Это заставляет нас сделать вывод, что активные угли в отношении микропористости — почти монодисперсные системы.

Высказанная нами точка зрения на природу микропористости активных углей находит себе подтверждение, так как для активных углей самой разнообразной природы монодисперсность соблюдается независимо от исходного сырья и методов получения. Следовательно, микропоры характеризуют не частное свойство данного активного угля, а определенное состояние предельно диспергированного графита.

В приложениях развитой нами теории к частным случаям необходимо иметь в виду, что в настоящее время не все введенные нами величины могут быть определены с достаточной степенью точности. Пользуясь опытными данными, можно вычислить величины ε_{max} и $\bar{\varepsilon}$. В табл. 1 представлены для сравнения некоторые результаты расчетов по приведенным выше формулам для тех углей, где соблюдается соотношение (1). Мы видим, что ε_{max} и $\bar{\varepsilon}$ изменяются в небольших пределах и сравнительно близки к теплоте испарения бензола 7810 кал/моль (при 0°С). Величина w_0 близка к суммарному объему микропор. Она может быть определена из опыта при анализе характеристической кривой.

Что касается других величин, то они пока могут быть оценены лишь весьма грубо. Интересно было бы найти число всех микропор ν_0 в единице массы данного угля. Однако ν_0 входит в формулы (18) и (22), где содержатся неизвестные величины V и v_{max}, значение которых также представляется интересным для характеристики пористости. Предварительная оценка объемов V и v_{max} может быть сделана из следующих соображений. Кривая на рис. 1 подымается вначале очень круто. Поэтому минимальный объем v' может быть на графике установлен путем продолжения почти линейной части кривой до пересечения с осью абсцисс. Из графика легко убедиться в том, что этот предельный минимальный объем связан с наивероятнейшим объемом v_{max} отношением:

$$v' \cong \frac{8}{7} v_{max}. \qquad (23)$$

Объему v' соответствует ничтожная вероятность. Это значит, что поры с объемом $\leqslant v'$ в активных углях практически отсутствуют, и можно допустить, что они физически невозможны. Мы не можем считать, что в таких минимальных порах может поместиться меньше одной молекулы водорода. Следовательно, диаметр их не меньше 3,8 Å, что отвечает диаметру молекулы H_2. Диаметр молекулы бензола равен 5,7 Å, причем бензол хорошо сорбируется и для него, следовательно, доступны самые мелкие поры угля. Грубо говоря, предельный диаметр микропор составляет, повидимому, 4—5 Å и, следовательно, v' лежит близко к 100 Å^3, или 10^{-22} см^3. Тогда из (23) находим

$$v_{\max} \cong \frac{7}{3} v' \cong 2{,}3 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3.$$

Подставляя это значение в формулу (22), мы можем для данного w_0 определить приближенно общее число микропор в активных углях. Эти данные приведены в последнем столбце табл. 1.

Таблица 1

Уголь *	$k \frac{\text{моль}^{1/2}}{\text{кал}^{1/2}}$	$w_0 \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$	$\varepsilon_{\max} \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$	$\bar{\varepsilon} \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$	ν_0 г$^{-1}$
1	$5{,}64 \cdot 10^{-8}$	0,312	4200	4750	$0{,}85 \cdot 10^{21}$
2	$5{,}88 \cdot 10^{-8}$	0,192	4130	4670	$0{,}52 \cdot 10^{21}$
3	$3{,}77 \cdot 10^{-8}$	0,512	5150	5820	$1{,}4 \cdot 10^{21}$

* Образцы углей 1 и 2 получены в лабораторных условиях путем активирования водяным паром при 850° С до обгаров около 50% различных видов антрацита. Образец 3 получен по сернисто-калиевому методу.

Из рассмотренных нами распределений одно, т. е. распределение объемов микропор, не должно зависеть от рода сорбируемого пара. Действительно, из формулы (19) с помощью выражения (21) можно исключить величины b и k, зависящие от природы пара. В этом случае в формулу для вероятности войдет параметр $v_{\max}$, зависящий лишь от структуры, согласно формуле (22). Наоборот, распределение по ε определяется природой пара, и положение максимума (т. е. значение $\varepsilon_{\max}$) различно для разных сорбируемых веществ, так как величина k зависит от рода пара.

Пока можно немного сказать о структуре активных углей, для которых равенство (1) не соблюдается. Для углей с большим обгаром, как было показано, соблюдается в широком интервале давлений другая интегральная формула, а именно:

$$w = w_0 e^{-m\varepsilon}. \tag{1'}$$

Вводя наши допущения о происхождении этого интегрального соотношения, получим по прежнему методу функцию распределения адсорбционных потенциалов вида

$$\theta(\varepsilon) = m\varepsilon e^{-m\varepsilon}, \tag{24}$$

причем наивероятнейший потенциал равен

$$\varepsilon'_{\max} = \frac{1}{m}. \tag{25}$$

Активные угли из сахарного и смоляного коксов, для которых получена формула (1'), характеризуются данными, приведенными в табл. 2.

Таблица 2

Уголь*	Обгар в %	$m \frac{моль}{кал}$	$w_0 \frac{см^3}{г}$	$\varepsilon'_{max} \frac{кал}{моль}$
A-7	79,7	$5,56 \cdot 10^{-4}$	2,09	1800
C-9	88,0	$4,77 \cdot 10^{-4}$	1,15	2100
D-7	77,7	$4,73 \cdot 10^{-4}$	1,78	2120

* A-7 — уголь из сахарного кокса, активированный углекислым газом при 1000° С; остальные — угли из фенолальдегидной смолы, активированные углекислым газом при 1000° С (C-9) и при 850° С (D-7) [1].

Мы видим, что в данном случае наивероятнейшие потенциалы в 2—3 раза меньше, чем для углей первого рода, тогда как суммарный объем микропор заметно больше. Это можно объяснить расширением микропор. На рис. 2 показаны для сравнения максвелловская кривая распределения, отвечающая активным углям первого рода, и кривая по формуле (24).

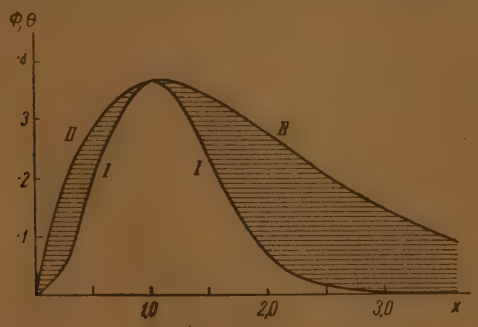


Рис. 2. I — $\Phi(x) = x^2 \cdot e^{-x^2}$; II — $\theta(x) = x \cdot e^{-x}$

Мы видим, что для углей второго рода распределение адсорбционных потенциалов стало более широким. Таким образом, активирование приводит в конце концов к расширению микропор, падению адсорбционных потенциалов в них и к потере однородности структуры. Расширение микропор происходит, повидимому, за счет выгорания углеродных колец, которое можно рассматривать как укрупнение дырок. Интерпретация полученных формул распределения (17) и (24) пока затруднительна, хотя надо считать, что более простому объяснению, чем формула (24), должна поддаваться формула (17). Следует иметь в виду, что отдельные зерна активного угля неравномерны по активности снаружи и внутри. Это сильно осложняет анализ формул распределения и изучение микроструктуры.

Мы весьма признательны М. М. Дубинину за постоянный интерес к данной работе и ценные указания.

Выводы

1. Показано, что для активных углей уравнение характеристической кривой, найденное ранее, является следствием некоторого закона распределения адсорбционных потенциалов внутри микропор.

2. Для углей с небольшим и средним обгарами можно принять, что в первом приближении распределение адсорбционных потенциалов является максвелловым, причем максимум на кривой распределения может быть легко рассчитан по данным адсорбционных измерений.

3. При некоторых допущениях из распределения потенциалов может быть получено распределение объемов микропор, и можно убедиться в том, что оно весьма узко, отвечая почти монодисперсности активных углей.

4. Для углей с большим обгаром максвеллово распределение вырождается в другой закон, соответствующий более широкому распределению потенциалов и падению наивероятнейшего адсорбционного потенциала.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Лаборатория сорбционных процессов
Москва

Поступила
4.III.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина и Л. В. Радушкевич, Журн. физ. хим., **21**, 1351, 1947; М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, Журн. физ. хим., **23**, 1129, 1949; М. М. Дубинин и Л. В. Радушкевич, ДАН СССР, **55**, 331, 1947.
2. E. Wicke, Koll. Z., **86**, 167, 1939.
3. U. Hofmann, Z. angew. Chem., **44**, 841, 1931.
4. W. H. Zachariasen, J. Amer. Chem. Soc., **54**, 3841, 1932.
5. J. T. Randall, H. P. Rooksby u. B. S. Cooper, Z. Kristallogr. **75**, 196, 1930.
6. B. Warren, Z. Kristallogr., **86**, 349, 1933; B. Warren a. A. Loring, J. Amer. Cer. Soc., **18**, 269, 1935; B. Warren, J. Amer. Cer. Soc., **17**, 249, 1934.
7. G. Hagg, J. Chem. Phys., **3**, 42, 1935.
8. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, стр. 160, изд. АН СССР, 1945.
9. J. Gibson, M. Holohan a. H. L. Riley, J. Chem. Soc., London, VI, 456, 1946.
10. М. М. Дубинин и Д. П. Тимофеев, ДАН СССР, **54**, 705, 1946.
11. M. Polanyi, Trans. Farad. Soc., **28**, 316, 1932.
12. А. В. Киселев, Журн. физ. хим., **20**, 239, 1946; А. В. Киселев, Успехи химии, **15**, 456, 1946.
13. J. H. De-Boer u. J. F. Custers, Z. phys. Chemie, **25**, 225, 1934.

О НОВОМ ЭФФЕКТЕ В ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

С. С. Уразовский и П. М. Четаев

Развитие современных представлений о строении жидкостей и в особенности расширение развиваемых нами взглядов о молекулярной полиморфии [1] на новый круг явлений заставили нас пересмотреть укоренившиеся суждения о плавном характере температурных изменений свойств и, в частности, поверхностного натяжения [2] у веществ в жидком и переохлажденно жидком состоянии. Мы считали, что температурная изменчивость конфигурации молекул, и в особенности молекулярных групп (ассоциатов), столь богатая относительно устойчивыми формами, часто дающими новые полиморфные модификации, безусловно должна сказаться соответствующим образом на поверхностных свойствах жидкости.

Исходя из изложенных предпосылок, развивая идеи молекулярной полиморфии, мы допустили возможность нарушения плавного хода температурной зависимости поверхностного натяжения, по крайней мере в области переохлажденно жидкого состояния, в особенности у монотропно полиморфных веществ.

Чтобы проверить эти допущения, нами было предпринято тщательное исследование температурной зависимости поверхностного натяжения ряда веществ.

Приступая к этому исследованию, мы отдавали себе отчет в том, что, поскольку ожидаемые отклонения до сих пор никем не были обнаружены, величина их должна быть довольно незначительной и обычными методами трудно уловимой. Поэтому перед нами стала задача выбора наиболее приемлемого метода измерения поверхностного натяжения и повышения его степени точности.

Наиболее точным из всех существующих методов и главное поддающимся усовершенствованию является капиллярный метод. Уменьшая радиус капилляра и совершенствуя способы отсчета высоты поднятия жидкости, точность этого метода можно довести до 0,1 %. Однако эта, и даже меньшая, степень точности дается ценою колоссальных трудностей, с которыми сопряжен весьма кропотливый процесс подбора капилляров однородного сечения. Это обстоятельство в значительной мере ограничивает применимость капиллярного метода.

Нами был разработан новый вариант капиллярного метода измерения поверхностного натяжения, исключающий необходимость применения капилляров с постоянным сечением.

Сущность нашего варианта капиллярного метода заключается в компенсации изменений уровня жидкости в капилляре, т. е. в удержании его в определенной точке капилляра путем смещения нижнего плоского уровня. Поскольку равновесное положение мениска при данной температуре определяется разностью уровней, то всегда можно так сместить нижний уровень жидкости, чтобы верхний уровень оставался в одной и той же точке капилляра, строго зафиксированной в поле зрения микроскопа*.

В наших исследованиях компенсирующие смещения нижнего уровня мы производили при помощи микрометра, жестко соединенного с сосудом,

---

* Подробное описание нашего варианта капиллярного метода опубликовано в Кол. журн., 11, 359, 1949.

содержащим исследуемую жидкость; уровень последней в сосуде, таким образом, смещался относительно неподвижного капилляра. Вся система термостатировалась при помощи стеклянной рубашки и питалась от ультратермостата. Температура удерживалась с точностью ±0,05° С. Отсчет величин смещения на барабане микрометра производился после того, когда мениск жидкости в капилляре (при установившейся температуре) оставался неподвижным и совмещенным с точкой отсчета в течение 15 минут. Совмещение мениска с точкой отсчета (на шкале окуляра) производилось с точностью до ± 0,01 мм, что при общей высоте поднятия порядка 100 мм давало точность измерений до 0,01%.

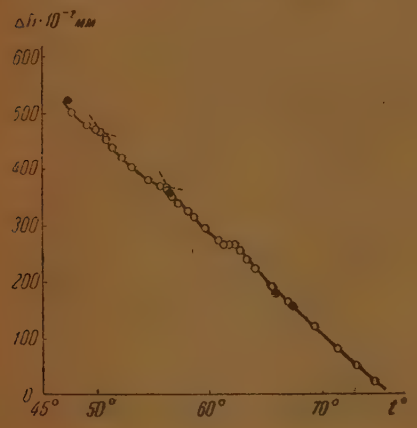


Рис. 1. Кривая зависимости $\Delta h = \varphi(t)$ для монохлоруксусной кислоты. ○ — экспериментальные точки; ● — экспериметальные точки по данным Мюллера (1914), полученные методом капиллярного поднятия

Таким образом, мы получали в своих измерениях весьма точные показания относительных изменений высоты капиллярного поднятия данной жидкости с температурой, что вполне было достаточно для поставленной нами задачи. Что касается абсолютных значений величин поверхностного натяжения, то при необходимости они могут быть вычислены после точного измерения радиуса капилляра в его изломе по линии отсчета. Поскольку же для наших целей было необходимо лишь установление характера кривой, то мы и не производили такой операции. По этой же причине мы не считались и с небольшим изменением плотности жидкостей в измеряемых интервалах температур, так как эти изменения не могли повлиять на возникновение и характер особых участков кривой, коль скоро таковые обнаружатся.

При помощи описанного метода нами была измерена температурная зависимость поднятия высоты жидкости в капилляре для ряда веществ: ацетамида, монохлоруксусной кислоты и фенола в небольшом интервале температур, близких к точке плавления. В противоположность другим исследователям мы производили измерения через довольно узкие температурные промежутки до 1—0,5° С.

Проведенные измерения показали чрезвычайно интересные результаты. Во всех случаях на кривых $\Delta h = \varphi(t)$ при температурах, соответствующих точкам фазового превращения, т. е. в точках перехода нормально жидкого состояния в переохлажденно жидкое и ниже, в случае наличия монотропно полиморфных модификаций в точках, отвечающих плавлению этих модификаций, наблюдаются явно заметные изломы, причем к этим изломам во всех случаях примыкают более или менее явные горизонтальные участки кривых.

На рис. 1 и 2 изображены кривые температурной зависимости высоты поднятия уровня жидкости в капилляре для исследованных нами веществ, по которым можно судить о характере найденного нами эффекта.

Как видно из приведенных рисунков, наблюдается некоторое разнообразие в характере отклонения кривых $\Delta h = \varphi(t)$ от линейного хода для различных веществ. Однако общим и совершенно несомненным для всех их является: 1) наличие точек перелома, соответствующих по оси температур точкам фазового превращения, и 2) наличие горизонтальных участков кривых, примыкающих к этим точкам.

Переходя к обсуждению описанных фактов, следует прежде всего подчеркнуть, что обнаруженный нами эффект доказывает существование генетической связи между кристаллическими полиморфными модификациями и соответствующими им расплавами. Эта связь должна обусловливаться сохранением специфических черт конфигурации тех или иных структурных единиц кристалла данной модификации после его плавления. Структурные различия твердых фаз (модификаций) каким-то образом отражаются в жидких фазах, т. е. имеют с ними определенную генетическую связь. Этот факт, неоднократно нами установленный ранее в других явлениях и лежащий в основе развиваемой нами теории молекулярной полиморфии, получает таким образом новое подтверждение.

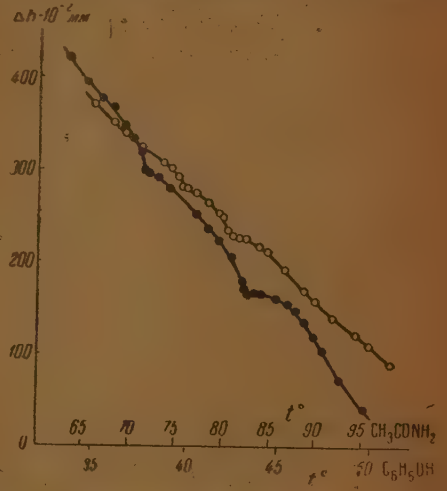


Рис. 2. Кривые зависимости $\Delta h = \varphi(t)$ для фенола и ацетамида. ○ — экспериментальные точки для фенола: ● — экспериментальные точки для ацетамида

Горизонтальные участки на $\gamma(t)$-кривых, указывают на постоянство поверхностного натяжения в некотором температурном интервале вблизи точек фазового превращения. Этот интересный эффект независимости поверхностного натяжения от температуры, не имеющий аналогий среди других молекулярных явлений, приводит к замечательным следствиям. Во-первых, из известного соотношения:

$$-\frac{d\gamma}{dT} = \Delta\eta_s,$$

где η_s — энтропия поверхностной фазы, вытекает, что поверхностное сгущение энтропии $\Delta\eta_s$ обращается в нуль.

Во-вторых, становится равной нулю также и скрытая теплота изотермически обратимого образования 1 см² поверхностного слоя — q_s, что очевидно из следующего соотношения:

$$q_s = -T\frac{d\gamma}{dT} = \Delta\eta_s.$$

В молекулярно-кинетической трактовке изложенные выше следствия представляются нам как свидетельства сплошного упорядочения структуры жидкости, наступающего вблизи температуры плавления.

Мы считаем, что именно в рассматриваемом температурном интервале происходит своеобразный процесс «предкристаллизации», т. е. установление такой структуры ближнего порядка, которая должна быть тождественной с таковой в кристаллической структуре соответствующей твердой фазы. В этом же интервале (если исходить, наоборот, из твердой фазы) полностью сохраняется тот же ближний порядок, который имел место в кристалле. Таким образом, из изложенного следует, что жидкость (по

крайней мере вблизи температуры плавления) безусловно сохраняет самые существенные черты строения соответствующей твердой фазы.

Анализируя далее на основе изложенных выше позиций найденные нами изломы на $\gamma(t)$-кривых, мы должны признать возможность существования в жидком состоянии точек взаимного превращения жидких фаз, отличающихся структурой ближнего порядка. Эти точки полиморфного превращения, как указывалось выше, идеально совпадают с точками плавления соответствующих монотропно-полиморфных модификаций и таким образом разделяют области существования молекулярно-полиморфных состояний, общих по своей первичной структуре и для кристаллических и для жидких фаз. Последнее утверждение совпадает с основным положением развиваемой нами теории молекулярной полиморфии. Здесь следует лишь добавить, что жидкая полиморфная модификация и соответствующая ей кристаллическая модификация существенно отличаются друг от друга лишь тем, что в последней реализуется также и так называемый дальний порядок структуры, придающий ей новые свойства, характерные для кристаллических тел. Однако возникновение дальнего порядка — кристаллизация — все же не вносит специфически новых черт в структуру первичных группировок, по крайней мере в случае молекулярных решеток. Наоборот, эти молекулярно-полиморфные группировки определяют собою кристаллическую структуру.

Дальнейшие выводы из изложенных представлений приводят нас к необходимости пересмотреть также укоренившееся понятие о переохлажденном состоянии жидкостей.

Это понятие утрачивает свой абсолютный характер (однозначность определения), так как всякая так называемая переохлажденная жидкость является таковой лишь в отношении выше плавящейся модификации и имеет законное существование как нормальная жидкость, в отношении ниже плавящейся модификации. Мы подчеркиваем общность такой трактовки переохлажденно жидкого состояния и утверждаем, что если у вещества, очищенного возможно лучшим образом, все же реализуется переохлажденное состояние, то это значит, что оно полиморфно*. В соответствии с такой трактовкой и причины несостоявшейся кристаллизации в каждом случае переохлаждения можно рассматривать как результат двух «конкурирующих» процессов — установление дальнего порядка (кристаллизации) выше плавящейся модификации и возникновение вследствие молекулярно-полиморфного превращения новой конфигурации ближнего порядка, т. е. ниже плавящейся модификации, для которой реализация дальнего порядка еще не назрела. Таким образом, точка затвердевания выше плавящейся модификации одновременно является точкой молекулярно-полиморфного превращения этой модификации в ниже плавящуюся.

В заключение мы хотим подчеркнуть возможность практического использования найденного нами эффекта, в котором можно усмотреть новый принцип фазового анализа полиморфных веществ по кривым температурной зависимости поверхностного натяжения, а также и других свойств, если только эти свойства окажутся достаточно чувствительными к молекулярно-полиморфным превращениям в жидких фазах.

Выводы

1. Найден новый эффект в температурной зависимости поверхностного натяжения жидкостей, который заключается в существовании горизонтальных изломов на $\gamma(t)$-кривой с точками перелома, соответствующими температурам плавления монотропно-полиморфных модификаций.

---

* На этот признак полиморфизма мы указали еще в 1945 г. [3].

2. Дано теоретическое истолкование найденного эффекта в свете современной теории жидкого состояния и разрабатываемой нами теории молекулярной полиморфии.

3. Высказаны новые взгляды на причину возникновения и природу переохлажденно жидкого состояния.

4. Указаны пути дальнейших обобщений и практического применения обнаруженного эффекта, как нового метода фазового анализа полиморфных веществ.

Химико-технологический институт им. С. М. Кирова Харьков

Поступила 7.III.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Уразовский и И. А. Щербаков, Журн. физ. хим., XXII, 417, 1948.
2. F. Jager, Z. anorg. Chemie, **101**, 1917.
3. С. С. Уразовский. Труды Харьковского хим.-техн. ин-та, вып. 5. 10, 1945.

КИНЕТИКА ПРОСТОЙ ВИНИЛОВОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

I. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА

П. С. Шантарович и С. С. Медведев

В предыдущей работе была описана полимеризация хлоропрена [1]. Механизм этой реакции был истолкован нами, исходя из представлений о цепных превращениях, протекающих с разветвлением цепей. Там же было высказано предположение о том, что наблюденные кинетические закономерности полимеризации хлоропрена не являются проявлением индивидуальных свойств хлоропрена, но должны быть общими и свойственными всем веществам, содержащим в структуре мономолекулы сопряженную связь, независимо от вида сопряженности.

Этот вывод полностью подтвержден проведенными исследованиями полимеризации различных виниловых соединений и соединений с сопряжением вида $C=C-C=C$ и $C=C-C=O$.

На основании полученного экспериментального материала мы имеем возможность установить существование двух различных типов цепной полимеризации:

1) сложной цепной полимеризации, скорость которой определяется двумя возможными режимами — квазистационарным и нестационарным режимом, и

2) простой виниловой полимеризации, скорость которой определяется наличной концентрацией исходных веществ.

Ко второму типу полимеризации мы относим полимеризацию веществ, содержащих одну виниловую связь или больше, но не стоящих в сопряжении с любой другой кратной связью.

Настоящая работа — первая из предпринятого ряда исследований виниловых соединений, она ставит своей целью обсуждение основных закономерностей свойственных простой, неразветвленной полимеризации.

Термическая полимеризация винилацетата изучалась Страквезером [2] и затем Бройтенбахом и Раффом [3] как в чистой жидкости, так и в растворах. Первые из этих исследователей нашли, что в чистой жидкости скорость реакции может быть описана уравнением первого порядка; последним же не удалось получить воспроизводимых результатов и на этом основании ими было высказано предположение о гетерогенной природе реакции, обусловившей трудную ее воспроизводимость. Наблюдения Гутберсона, Жи и Райдила [4] привели к выводу, что трудность воспроизводимости, как и скорость превращения, в сильной степени зависят от присутствия различных примесей. Впоследствии в работе Каменской и Медведева [5] было установлено, что полимеризация винилацетата есть чисто гомогенный процесс, который протекает без какого-либо влияния стенок сосуда. Подробное исследование полимеризации винилацетата под влиянием перекиси бензола осуществлено Райдилом [6] с сотрудниками. Свои наблюдения авторы этой работы укладывают в схему, основанную на представлении о действии перекиси бензоила, как истинного катализатора; эта идея, развивавшаяся Шульцем и Гуземаном [7], заключалась в том, что из молекулы перекиси бензоила и полимеризата образуется аррениусовский комплекс, концентрация которого определяется равновесным состоянием. Распад этого комплекса ведет к возникновению активного

ентра — радикала — и перекиси, способной вступать в дальнейший руговой процесс

$$B + M \rightleftarrows [MB]$$
$$[MB] \rightarrow B + R\sim$$

В последовавшей затем работе Каменской и Медведева [5], изучавших олимеризацию винилацетата в присутствии перекиси бензоила, дана крика взглядов Шульца [7] и Гутберсона [4]. Каменская и Медведев считают озможным, что такое промежуточное соединение образуется и представяет собой определенную ступень, ведущую к образованию активного ентра, однако распад комплекса, по их мнению, протекает по схеме

$$M + B \rightarrow [MB]$$
$$[MB] \rightarrow 2R\sim + 2CO_2,$$

ключающей распад перекиси. Расход перекиси по мере развития реакции вторами доказан. Отсюда и возникло представление о действии пероксида ак об инициаторе полимеризации, как и некой субстанции, распад котоой приводит к возникновению первичных центров полимеризации. Дальейшее развитие процесса полимеризации складывается из последующего яда реакций

$$R\sim + M \rightarrow RM + M \rightarrow RM\sim$$

Изучению полимеризации винилацетата в массе и растворах, инициироанной световой радиацией, посвящено весьма ограниченное число работ. Немногочисленные относящиеся сюда данные носят лишь качественный арактер [8], и только сравнительно недавно была опубликована работа агдасарьяна [9], в которой даются количественные формулировки этой еакции в растворе этилацетата.

Результаты наблюдений и метод работы

Имея в виду сопоставление общей кинетической картины полимериации веществ с сопряженной связью и виниловых соединений, мы полостью сохранили условия работы и схему установки, применявшихся предыдущей работе [1].

Скорость реакции измерялась дилатометрическим методом. В опытах спользована область $\lambda = 3030-3130$ Å ртутного спектра, отфильтроанная раствором 0,005 м/л K_2CrO_4. Интенсивность падающего света во сех опытах была постоянной и равна $36 \cdot 10^{-12}$ $\frac{э}{см^2 \cdot сек.}$. Опыты проводиись как в чистой жидкости, так и в растворе этилацетата при 10—60° С. змерения проводились при строго постоянной температуре (колебавшейся пределах +0,05—0,1° С). Предварительными опытами было установлено, то скорость полимеризации винилацетата в сильной степени зависит от истоты исходного препарата. Полимеризация протекает с весьма ощутиым индукционным периодом, продолжительность которого крайне неостоянна и не воспроизводима. После тщательной очистки специальными етодами и перегонкой винилацетат подвергался перед опытом предваительному облучению с целью удаления следов ингибирующих примесей мой реакцией.

Такая обработка полностью уничтожает индукционный период. Полиеризация сразу, начиная с момента облучения, идет с постоянной скоостью. Несколько первых отсчетов производились через каждые 15 сек., затем через каждые 15 мин. Несмотря на тщательность измерений, нам удалось обнаружить нестационарный период реакции. Отмеченные точки сполагались вдоль прямой, проходящей через начало координат, как о показано на рис. 1. Следовательно, скорость полимеризации уже момент t_1 ($t_1 < 15$ сек.), близкий к $t = 0$, приобретает большую и устойивую величину $V_{ст}$. На основании полученных результатов следует

признать, что «индукционный» период, обнаруженный Гутберсоном [4] и другими исследователями, связан с присутствием ингибитора.

Результаты наблюдений помещены в табл. 1 и 2. На рис. 1 дана зависимость начального хода реакции в координатах моль — время при различных температурах.

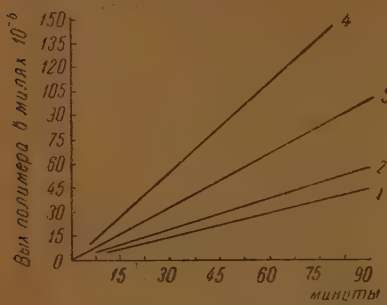


Рис. 1. Кинетика фотополимеризации чистого винилацетата $\lambda = 3030—3130$, $J_0 = 360 \cdot 10^{-12}$ $V_{oc} = 2{,}4$ см³, V_{oc} прямая 1—$t^\circ = 10^\circ$ С, прямая 2—$t^\circ = 20^\circ$ С, прямая 3—$t^\circ = 40^\circ$ С, прямая 4—$t^\circ = 60^\circ$ С

В табл. 2 даны результаты наблюдений полимеризации в растворе для концентраций $C_м = 1{,}0$; 0,75; 0,325, 0,150; 0,02 молярных долей винилацетата в этилацетате. Табл. 3. взята из работы Багдасарьяна с целью сопоставления найденных зависимостей. Из полученных результатов (табл. 1, 2 и 3) следует, что стационарная скорость устанавливается очень быстро после включения освещения. Так как обрыв цепей связан с взаимным насыщением (рекомбинация), то для стационарных условий концентрация активных центров при условии равномерного поглощения по всему объему сосуда определится равенством

$$\alpha J_0 C_м = k_5 R^2,$$

а скорость реакции

$$v = \sqrt{\frac{k_4^2}{k_5}} (\alpha J_0)^{1/2} C_м^{3/2}, \qquad (1)$$

Опытная зависимость скорости от концентрации точно выражается уравнением

$$V = K \cdot J_0^{1/2} C_м. \qquad (2)$$

Таблица 1

Кинетика полимеризации винилацетата

$\lambda = 3030—3130$ Å. $J_0 = 36 \cdot 10^{-12} \frac{э}{см^2 \cdot сек.}$ $C_м = 0{,}0275$ моль; реакционный объем 2,4 см³

Время реакции	Выход полимера											
	10° С			20° С			40° С			60° С		
	в %	в мол. 10^{-6}	скорость	в %	в мол. 10^{-6}	скорость	в %	в мол. 10^{-6}	скорость	в %	в мол. 10^{-6}	скорость
15 сек.	—	0,18	$0{,}845 \cdot 10^{-7} \frac{м}{С \cdot см^3}$	0,083	0,22	$0{,}44 \cdot 10^{-7} \frac{м}{С \cdot см^3}$	0,012	0,32	$0{,}79 \cdot 10^{-7} \frac{м}{С \cdot см^3}$	0,017	0,45	$1{,}30 \cdot 10^{-7} \frac{м}{С \cdot см^3}$
30 »	0,0108	0,285		0,012	0,317		0,026	0,695		0,039	1,053	
60 »	0,0190	0,512		0,025	0,660		0,051	1,344		0,080	2,20	
90 »	0,033	0,923		0,045	1,214		0,078	2,030		0,121	3,20	
120 »	0,0480	1,134		0,053	1,44		0,094	2,49		0,160	4,21	
15 мин.	0,2930	7,674		0,33	9,24		0,660	17,35		1,11	29,22	
30 »	0,5890	15,537		0,68	18,74		1,170	31,60		2,010	53,16	
60 »	1,1330	29,890		1,35	37,25		2,450	65,90		4,23	116,33	
90 »	1,645	45,124		2,08	57,50		3,660	99,50		6,30	167,13	
120 »	2,205	60,75		2,730	75,01		4,410	130,28				
150 »	2,74	76,516		3,420	94,07		5,900	159,23				
180 »				4,09	112,57							

Таблица 2

$t = 20°$ C. Реакционный объем 2,4 см³

$\lambda = 3030-3330$ Å. Концентрация мономера $C = 1{,}0$; $\sim 0{,}0275$ моля; $J_0 = 36 \cdot 10^{-10}$ $\frac{э}{см^2 \cdot сек}$

Время реакции	Прореагировало в %	Прореагировало в мол.	Скорость мол/сек·см³	$\sqrt{J_0}$	Скорость / $\sqrt{J_0}$	Скорость / $\sqrt{J_0}$ · сек.
30 мин.	0,71	0,00019	$4{,}4 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$7{,}3 \cdot 10^{-3}$	0,64
	$C = 0{,}75$; 0,0206 моля. $J_0 = 36 \cdot 10^{-10}$					
30 »	0,72	0,00014	$3{,}3 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$5{,}5 \cdot 10^{-3}$	0,68
	$C = 0575$; 0,0157 моля. $J_0 = 36 \cdot 10^{-10}$					
30 »	0,69	0,00010	$2{,}33 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$4{,}0 \cdot 10^{-3}$	0,60
	$C = 0{,}325$; 0,0091 моля. $J_0 = 36 \cdot 10^{-10}$					
30 »	0,75	0,000068	$1{,}54 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$2{,}6 \cdot 10^{-3}$	0,68
	$C = 0{,}150$; 0,0041 моля. $J_0 = 36 \cdot 10^{-10}$					
30 »	0,65	0,000026	$0{,}60 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	0,60
	$C = 0{,}02$; 0,00055 моля. $J_0 = 36 \cdot 10^{-10}$					
30 »	0,75	0,0000041	$0{,}96 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$0{,}16 \cdot 10^{-3}$	0,8

Таблица 3

$t = 50°$ C. Реакционный объем 14,3 см³.

$\lambda = 3030-3130$ Å. Концентрация мономера $C = 1$; 0,157 моля; $J_0 = 14 \cdot 10^{-10}$ $\frac{э}{см^2\ C}$

Время реакции	Прореагировало в %	Прореагировало в мол.	Скорость мол/сек·см³	$\sqrt{J_0}$	Скорость / $\sqrt{J_0}$ сек.	Скорость / $\sqrt{J_0}$ сек.
15 мин.	1,53	0,0024	$1{,}91 \cdot 10^{-7}$	$3{,}74 \cdot 10^{-5}$	$5{,}1 \cdot 10^{-3}$	0,46
	$C = 0{,}75$; 0,118. $J_0 = 46 \cdot 10^{-10}$					
15 »	2,88	0,0034	$2{,}7 \cdot 10^{-7}$	$6{,}78 \cdot 10^{-5}$	$4{,}0 \cdot 10^{-3}$	0,47
	$C = 0{,}5$; 0,785. $J_0 = 41 \cdot 10^{-10}$					
15 »	2,803	0,0022	$1{,}8 \cdot 10^{-7}$	$6{,}4 \cdot 10^{-5}$	$27 \cdot 10^{-3}$	0,41
	$C = 0{,}29$; 0,455. $J_0 = 53 \cdot 10^{-10}$					
15 »	3,950	0,0018	$1{,}42 \cdot 10^{-7}$	$7{,}28 \cdot 10^{-6}$	$2{,}0 \cdot 10^{-3}$	0,55
	$C = 0{,}05$; 0,0079. $J_0 = 36 \cdot 10^{-10}$					
15 »	3,700	0,00028	$0{,}23 \cdot 10^{-7}$	$6{,}0 \cdot 10^{-5}$	$0{,}35 \cdot 10^{-3}$	0,6

На рис. 2 показано положение экспериментальных точек, оправдывающих эту зависимость.

Представляется очевидным, что полимеризация, возбужденная световой радиацией, обязана появлению активного центра при поглощении исходной мономолекулярной квантов энергии.

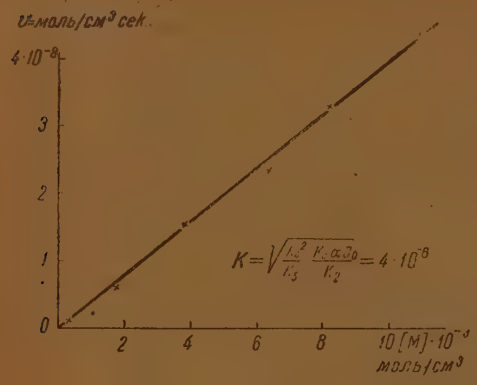


Рис. 2. Скорость, как функция концентрации винилацетата (по табл. 2)

Вопросу о том, что происходит с молекулой, поглотившей свет, посвящен ряд работ А. Н. Теренина. Мы полагаем, что картина, развитая Терениным [10] для ненасыщенных ароматических соединений, полностью приложима и в нашем случае.

При поглощении света молекула переходит из основного синглетного состояния в ближайшее синглетное. Процесс оптического возбуждения может быть условно записан как переход

$$^1\Gamma|\uparrow\downarrow| \rightarrow {}^1\Gamma|\uparrow|\downarrow|,$$

где $^1\Gamma$ — основное состояние и $^1\Gamma^*$ — ближайшее возбужденное. Спаренность электронов в таком переходе не меняется и их спины сохраняют антипараллельное расположение. Здесь мы имеем дело с обычным синглетным возбужденным состоянием без обращения электронного спина и с нормальной вероятностью испускания, равной 10^{-8} сек. Но наряду с обычным возбужденным состоянием с нормальной вероятностью испускания, существует метастабильное состояние, в которое молекула переходит, сохраняя длительное время (в 10^8 раз большее) сообщенную ей при поглощении электронную энергию.

Приведенная в такое состояние молекула характеризуется наличием неспаренных электронных спинов

$$^1\Gamma^*|\uparrow|\downarrow| \rightarrow \Gamma^{\bullet}|\uparrow|\uparrow|$$

и обладает не только аномально большой длительностью существования (самопроизвольный переход на нижний уровень с испусканием фотона $h\nu$ «запрещен»), но представляет собой реакционноспособный бирадикал в отличие от нормально возбужденного синглетного, т. е. валентно насыщенного состояния, химически неактивного. Таким образом, надо полагать, что начальные активные центры, возникающие в среде полимеризующейся под влиянием света, представляют собой фотоактивированные мономолекулы, приведенные в триплетное, бирадикальное состояние.

Необходимая энергия для реакции

$$M + h\nu \rightarrow M|\uparrow||\uparrow|$$

покрывается энергией кванта света $\lambda = 3030-3130$ Å, равной 90 ккал. Молекулу M $|\uparrow||\uparrow|$ мы рассматриваем как начальный центр полимеризации.

Переход молекулы из фотовозбужденного состояния $^1\Gamma^*$ в невозбужденное возможен из-за перераспределения энергии по «тепловым» колебательным и вращательным степеням свободы сложной молекулы. В жидкостях к этой возможности присоединяется еще влияние невозбужденных исходных молекул, известное как самотушение или концентрационная дезактивация, заключающаяся в том, что, начиная с некоторого очень малого порога концентрации, дальнейшее ее повышение вызывает дезактивацию фотовозбужденной молекулы действием невозбужденной. Этому явлению давались различные толкования, однако только в последнее время Вавилов [11] дал исчерпывающую интерпретацию наблюдаемых при концентрационной дезактивации закономерностей, исходя из представления о квантово-механическом резонансе тождественных молекул. Для нас важен тот факт, что при наличии резонансной связи между возбужденной и невозбужденной молекулами энергия возбуждения способна переходить из первоначального центра возбуждения в другой невозбужденный без непосредственного столкновения двух участвующих в этом акте частиц.

Таким образом, мы имеем основание считать обязательной в механизме фотополимеризации реакцию

$$M^* \ldots\ldots + \ldots\ldots M \rightarrow M + M,$$

пониженную концентрацию возбужденных молекул [9]. Активные (в смысле полимеризации) центры возникают при переходе возбужденного состояния M^* в триплетное, бирадикальное состояние $M|\uparrow||\uparrow|$.

Что касается обрыва реакционных цепей, то насыщение свободных валентностей радикалов может осуществляться несколькими путями: но, так как скорость полимеризации при различных способах инициирования точно выражается законом $V = K\sqrt{J_0}$ (или $\sqrt{C_к}$, где $C_к$ — концентрация инициатора), то естественно считать, что рекомбинационный механизм есть основной способ обрыва реакционных цепей.

Хотя реакция диспропорционирования и не противоречит указанной зависимости, но она связана с энергетическими затруднениями [12] и поэтому мало вероятна.

Кинетика полимеризации

Приведенные соображения позволяют считать весьма вероятным следующий ряд реакций, составляющих механизм фотохимической виниловой полимеризации [9].

1. При облучении мономерной жидкости

$$M + h\nu \rightarrow M^*$$

возникает возбужденное состояние мономолекулы, которое можно охарактеризовать как $^1\Gamma^*|\uparrow||\uparrow|$ состояние, химически неактивное, теряющее свое возбуждение двумя возможными путями.

2. Дезактивация $|k_1|$

$$M^* \xrightarrow{k_1} M$$

возможна из-за перераспределения поглощенной энергии по внутренним степеням свободы.

3. Дезактивация $|k_2|$

$$M^* + M \xrightarrow{k_2} M + M,$$

обусловленной резонансной передачей энергии между возбужденной и невозбужденной молекулой.

4. Возникновение активного радикала

$$M^* \xrightarrow{\kappa_2} R \sim,$$

рассматриваемое как переход из возбужденного синглетного $^1\Gamma^*$ состояния в триплетное, бирадикальное с обращенными электронными спинами.

5. Развитие цепи

$$R + M \rightarrow R_n$$

$$R_n + M \xrightarrow{\kappa_4} R_m.$$

6. Обрыв цепи — взаимное насыщение свободных валентностей радикалов

$$R_n + R_m \xrightarrow{\kappa_5} R_n - R_m.$$

Так как коэффициент поглощения невелик и поглощение по всему объекту равномерно, то концентрация возбужденных молекул в стационарных условиях будет равна:

$$M^* = \frac{\alpha J_0 C_M}{\kappa_2 C_M + \kappa_3},$$

а концентрация активных центров полимеризации — радикалов:

$$R = \sqrt{\frac{\kappa_3}{\kappa_5}} \left(\frac{\alpha J_0 C_M}{\kappa_2 C_M + \kappa_3} \right).$$

Заметим, что скорость дезактивации k в общем балансе имеет гораздо меньшее значение, чем κ_2 и потому в расчет не принимается.

Здесь возможны два случая:

1) если резонансная дезактивация не имеет существенного значения, т. е. $k_2 C_M k_3$, то

$$R = \sqrt{\frac{k_3}{k_5} \cdot \frac{\alpha J_0}{k_3}} \cdot C_M^{1/2} \tag{3}$$

и 2) если $k_3\ k_2 C_M$, тогда

$$R = \sqrt{\frac{k_3}{k_5}} \left(\alpha \frac{J_0}{k_2} \right)^{1/2}. \tag{4}$$

Скорость реакции $V_H = k_4 R C_M$, рассчитанная на единицу объема, выразится уравнением

$$V_H = \sqrt{\frac{k_4^2}{k_5}} \left(\frac{k_3 \alpha J_0}{k_2} \right)^{1/2} C_M = KC, \tag{5}$$

где C_M — начальная концентрация мономера.

Уравнение (5) полностью совпадает с найденной в опыте зависимостью (2). Если бы резонансная дезактивация отсутствовала, то скорость полимеризации должна бы описываться уравнением

$$V_H = K \cdot J_0^{1/2} C_M^{3/2}, \tag{6}$$

предполагавшимся вначале (1).

Для того чтобы найти полное выражение для скорости реакции в ее начальной стадии, как функции времени, интегрируем уравнение

$$\frac{dR}{dt} = n_0 - k_5 R^2$$

при условии $R = 0$ при $t = 0$.

После интегрирования получаем:

$$R = \sqrt{\frac{n_0}{k_5}}\,\frac{e^{2\sqrt{n_0 k_5}\,t} - 1}{e^{2\sqrt{n_0 k_5}} + 1}, \qquad (7)$$

а скорость реакции в единицу времени в единице объема равна

$$-\frac{dM}{dt} = A\left[\frac{e^{2\varphi t} - 1}{e^{2\varphi t} + 1}\right] C_м = V_{ст}\,\frac{e^{2\varphi t} - 1}{e^{2\varphi t} + 1}, \qquad (8)$$

где

$$A = \sqrt{\frac{k_4^2}{k_5}}\left(\frac{k_3\,\alpha I_0}{k_2}\right)^{1/2} \text{ и } \varphi = \sqrt{k_5\,\frac{k_3\,a I_0}{k_2}} = \sqrt{n_0 k_5}.$$

Из уравнения (8) следует, во-первых: если φ не очень малая величина, то дробь $\frac{e^{2\varphi t} - 1}{e^{2\varphi t} + 1}$ при t, равном нескольким секундам, очень быстро приближается к единице и уравнение (8) переходит в (5), выражающее величину стационарной скорости реакции в ее начальной стадии, и, во-вторых, скорость полимеризации не сразу достигает большого и устойчивого значения, но, начиная с момента включения света, меняется от нуля до $V_{ст}$. Выше мы указывали, что при отсчетах через каждые 15 сек. после начала освещения отмеченные токи ложатся вдоль прямой, проходящей через начало координат. Такой ход графика скорости возможен, очевидно, лишь в том случае, если период разгона реакции тотчас после включения света очень мал и ускользает от наблюдения. Скорость полимеризации достигает своего стационарного значения задолго до первой отмеченной точки на прямой, т. е. период разгона реакции $\sigma \ll 15$ сек.

Если ход реакции в области, близкой к $t = 0$, ускользает от наблюдения, то спад скорости после выключения света может быть заснят вплоть до точки, когда скорость равна нулю.

После краткого периода облучения, равного 30—50 сек., свет выключался. Реакция очень быстро и полностью прекращалась. Измерения производились при строго постоянной температуре с помощью отсчетного микроскопа с точностью до 0,01 лин. мм шкалы дилатометра. В табл. 4 приведены полученные таким способом результаты измерений спада скорости при 20° С.

Таблица 4

Скорость темновой полимеризации в $\frac{M}{см^3 \cdot сек.}$ при 20° С

Время в сек.	Измеренная скорость	Рассчитанная по формуле (10)	Рассчитанная по формуле (8) время	Рассчитанная по формуле (8) скорость
0	$44 \cdot 10^{-9}$	$44 \cdot 10^{-9}$	0,5	$27 \cdot 10^{-9}$
10	$12{,}0 \cdot 10^{-9}$	$2{,}73 \cdot 10^{-9}$	1,0	$39{,}6 \cdot 10^{-9}$
20	$7{,}5 \cdot 10^{-9}$	$1{,}41 \cdot 10^{-9}$	1,5	$42{,}9 \cdot 10^{-9}$
40	$4{,}1 \cdot 10^{-9}$	$0{,}72 \cdot 10^{-9}$	2,0	$43{,}7 \cdot 10^{-9}$
60	$2{,}0 \cdot 10^{-9}$	$0{,}42 \cdot 10^{-9}$	2,5	$43{,}9 \cdot 10^{-9}$
80	$1{,}7 \cdot 10^{-9}$	$0{,}36 \cdot 10^{-9}$	3,0	$44{,}0 \cdot 10^{-9}$
100	$0{,}12 \cdot 10^{-9}$	$0{,}28 \cdot 10^{-9}$		
120	$0{,}0 \cdot 10^{-9}$	$0{,}24 \cdot 10^{-9}$		
140	$0{,}00 \cdot 10^{-9}$	$0{,}13 \cdot 10^{-9}$		

Измерения при более высоких температурах менее надежны из-за усиливающегося влияния разогрева в световой реакции и последующего охлаждения после выключения света.

Так как после выключения света $n_0 = 0$, то, интегрируя выражение

$$\frac{dR}{dt} = k_5 R \tag{9}$$

и отсчитывая время с момента выключения света t_1, получим для скорости темновой полимеризации уравнение

$$-\frac{dM}{dt} = \frac{V_{ст}}{1 + \sqrt{n_0 k_5}\,(t - t_c)}. \tag{10}$$

Из выражения (10) следует, что отношение $\frac{V_{ст} - V}{v}$ есть линейная функция $\Delta t = t - t_c$. Из наклона прямой, построенной по данным табл. 4, находим $\sqrt{n_0 k_5} = 0{,}25$, и так как

$$\frac{e^{2\varphi t} - 1}{e^{2\varphi t} + 1} = \frac{e^6 - 1}{e^8 + 1} = 1,$$

то для периода разгона σ находим $\sigma = 16$ сек. — величина, явно несоответствующая условию $\sigma \ll 15$ сек., найденному из начального хода скорости реакции. Это несоответствие обусловлено, очевидно, неточностью расположения средних точек на кривой спада. Поэтому из условия $\sigma \ll 15$ и $\sqrt{n_0 k_5} \gg 0{,}25$ мы принимаем

$$\varphi = \sqrt{n_0 k_5} = 1{,}5$$

как величину, удовлетворяющую положению крайних точек, наиболее верных, отвечающих моменту выключения света к моменту, когда $V = 0$. Пользуясь принятым значением φ, мы имеем возможность рассчитать ход реакции с момента возникновения и до полного ее затухания после выключения света. На рис. 3 пунктирной линией показан ход реакции, рассчитанный для световой реакции (область ABC) по формуле (8) и для темновой (область CDE) — по формуле (10). Результат расчета приведен в табл. 4

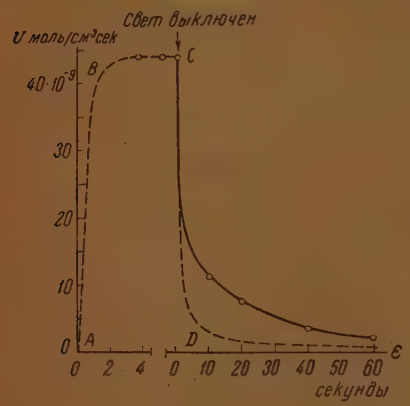


Рис. 3

Оказывается, что уже спустя 3 сек. после включения света скорость реакции достигает постоянного значения $V_{ст} = 4{,}4 \cdot 10^{-9}$ м/сек·см³. Период разгона $\sigma = 3$ сек. обусловлен тем, что число рождающихся центров полимеризации в начальный период развития цепей повышает число погибающих. Стационарный режим наступает, когда $n_0 = k_5 R$. Непосредственное наблюдение столь малых периодов разгона реакции невозможно ни одним из применяемых в изучении кинетики полимеризации методов и поэтому наблюдения некоторыми исследователями [4, 7] «весьма ощутимого периода индукции» и попытки объяснения его природы в значительной мере основаны на недоразумении.

Температурная зависимость

Скорость фотополимеризации винилацетата при постоянной интенсивности света с повышением температуры растет. Так как $n_0 = \frac{k_3 \alpha j_0}{k_2}$

от температуры не зависит, то изменение скорости, очевидно, связано с ростом длины цепи ν, определяемой отношением скорости роста к скорости обрыва. Если принять, что рекомбинация радикалов не требует активации или она очень мала, то изменение скорости полимеризации с изменением температуры будет зависеть от скорости реакции роста цепи:

$$k_4 \mathrm{R} \cdot C_{\text{м}}\, e^{-E/RT}.$$

Так как

$$\nu \approx \frac{k_4 C_{\text{м}}}{k_5 \mathrm{R}}\, e^{-E/RT},$$

то скорость полимеризации

$$V_{\text{н}} = n_0 \nu = \sqrt{\frac{k_4^2}{k_5} \cdot \frac{k_3 \alpha}{k_2}}\, J_0^{1/2}\, C_{\text{м}}\, e^{-E/RT} = K J_0^{1/2}\, C_{\text{м}}. \qquad (12)$$

Здесь $C_{\text{м}}$ — начальная концентрация мономера:

$$K = \sqrt{\frac{k_4^2}{k_5} \cdot \frac{k_3}{k_2}}\, \alpha\, e^{E/RT}.$$

В табл. 1 приведены результаты измерения скорости полимеризации чистого винилацетата в интервале температур 10—60° С.

Из этих данных и пользуясь формулой (12) находим энергию активации процесса полимеризации винилацетата. Средний температурный коэффициент реакции при повышении температуры на 20° С равен 1,7; следовательно

$$\frac{V_{T_1}}{V_{T_2}} = \frac{e^{-E/RT_1}}{e^{-E/RT_2}} = e^{-E/9171} = 1{,}7.$$

Так как ни k_3, ни k_2 от температуры не зависят, то

$$E_A = E_4 - \frac{1}{2} E_5 = 4800 \text{ ккал}.$$

Если принять, что для рекомбинационного обрыва активации не требуется [13], т. е. $k_5 = 0$, тогда $E_4 = 5000$ ккал. Из формулы (12), и принимая для K при 20° среднюю величину 0,66 (по табл. 2), находим

$$0{,}66 = b \cdot e^{-\frac{5000}{RT}},$$

откуда $b = 3{,}4 \cdot 10^3 = \left(\sqrt{\frac{k_1^2}{k_5} \frac{k_3}{k_2}} - \alpha\right)_{20°}$.

Теперь мы имеем возможность записать уравнение для скорости полимеризации винилацетата при любых условиях температуры, интенсивности падающего света (J_0), реакционного объема (ω) и разбавления:

Таблица 5

Зависимость от температуры по табл. 1 $C_{\text{м}} = 11 \cdot 10^{-3}$			Зависимость от концентрации $C_{\text{м}}$ по табл. 2 $t° = 20°$ С			Зависимость от J_0 и $C_{\text{м}}$ по табл. 3 $t° = 50°$ С		
$t°$ С	$V \frac{M}{\text{сек. см}^3} \cdot 10^3$		$C_{\text{м}} \cdot 10^3 \frac{\text{М}}{\text{см}^3}$	$V \frac{M}{\text{сек. см}^3} \cdot 10^3$		$C_{\text{м}} \cdot 10^3 \frac{\text{М}}{\text{см}^3}$	$V/J_0^{1/2} \cdot 10^3 \frac{M}{\text{сек. см}^3}$	
	найдено	рассчит.		найдено	рассчит.		найдено	рассчит.
10	3,45	3,4	11,0	4,40	4,30	11,0	5,10	5,1
20	4,4	4,3	8,25	3,30	3,25	8,30	4,0	3,85
40	7,9	7,6	6,35	2,37	2,50	5,50	2,7	2,55
60	13,0	12,9	3,80	1,54	1,50	3,22	1,9	1,78
			1,70	0,60	0,67	0,56	0,35	0,30
			0,25	0,096	0,098			

$$V_{н} = -\frac{dM}{dt} = 3{,}4 \cdot 10^3 J_0^{1/2} C_м \, \omega \cdot e^{-\frac{5000}{RT}}. \qquad (13)$$

В табл. 5 приведен результат расчета скорости по уравнению (13) для различных условий интенсивности, разбавления и температуры.

Результаты расчета скорости реакции по уравнению (13) приводят к весьма удовлетворительному результату. Расчет величин $\frac{V}{J_0}$ выполненной по данным табл. 3, также приводит к хорошему совпадению с опытом В том последнем случае, однако, принято значение $1{,}1 \cdot 10^3$, полученное из табл. 3. Скорость полимеризации в условиях Багдасарьяна несколько ниже наблюденной нами, но закон, выражающий зависимость скорости от различных параметров (J_0, $C_м$ и t^0), хорошо выполняется в том и другом случае.

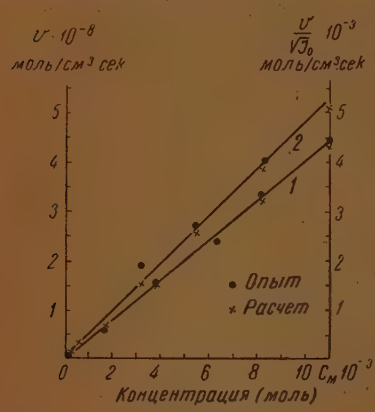


Рис. 4. Результат расчета скорости по уравнению (13); кривая *1* по табл. 2, кривая *2* по табл. 3

На рис. 4 дана графическая иллюстрация результата вычислений скорости по формуле (13) и величина скорости, найденной в опыте.

Кинетика перекисной полимеризации винилацетата

Существенно выяснить, в какой мере будет общим для перекисной и фотохимической полимеризации принятый выше механизм реакции. Индукционный период, наблюденный Гутберсоном [6] в его работе, является основным результатом, определившим теоретическую трактовку механизма реакции.

Рассматривая индукционный период как период накопления промежуточного комплекса (МВ), который затем распадается с регенерацией катализатора и активного центра полимеризации, автор предлагает следующую схему механизма реакции

$$1.\ M + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} [MB] \quad \text{обратимая реакция образования комплекса}$$

$$2.\ [MB] \xrightarrow{k_3} B + R \quad \text{образование активного центра полимеризации}$$

Перекись бензоила В, регенерируемая в реакции 2, вступает далее в круговой процесс.

Однако Медведев в ряде работ показал, да и Гутберсон в своей работе также отмечает, что перекись бензоила по мере развития процесса исчезает и, следовательно, представление о роли перекиси в полимеризации как о катализаторе в обычном смысле, неверно. Поэтому результаты Гутберсона, касающиеся измерений «индукционного» периода, неправильны. Медленное развитие реакции в начальной стадии объясняется просто плохой очисткой исходного препарата. Если отбросить «индукционный» период и воспользоваться значением максимальной скорости, т. е. скорости, с которой протекает реакция после исчезновения ингибитора, то можно получить зависимость скорости от концентрации мономера и перекиси, подобной найденной для фотохимической полимеризации.

На рис. 5 пунктиром дана зависимость $\frac{V_{max}}{\sqrt{B}}$ и $\frac{V_{max}}{\sqrt{B \cdot C_м}}$ от концентрации, построенная по данным табл. 6 (взятой из работы Гутберсона).

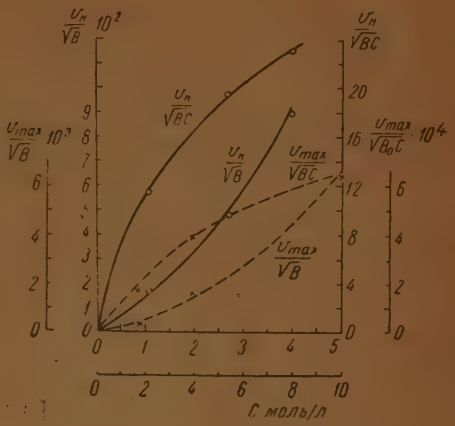


Рис. 5. Зависимость скорости от концентрации винилацетата по данным Каменской и Медведева (○) и Гутберсона (×)

Таблица 6

C моль/л	V_{max} М/л · сек	$[B_0]$	$\sqrt{B_0}$	$\frac{V_{max}}{\sqrt{B_0}}$	$\frac{V_{max}}{\sqrt{B_0 \cdot C}}$
10,0	$1,84 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$	0,028	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$
3,85	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-4}$	0,029	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$1,65 \cdot 10^{-4}$	0,013	$1,7 \cdot 10^{-3}$	
1,62	1,8	$4,2 \cdot 10^{-3}$	0,065	$0,27 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
	$7,7 \cdot 10^{-6}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	0,029	$0,26 \cdot 10^{-3}$	

Полученный результат подтверждает справедливость формулы $V = K_п B^{1/2} C_м^2$, выражающей зависимость скорости от концентрации [B] и $[C_м]$.

Результаты, полученные Каменской и Медведевым [5] при изучении полимеризации винилацетата в присутствии перекиси, могут быть описаны тем же уравнением.

В табл. 7 приведены значения начальных скоростей реакции при различных концентрациях винилацетата и постоянной концентрации перекиси из работы Каменской и Медведева.

На рис. 5 сплошной линией дана графическая иллюстрация табл. 7. Полная аналогия результатов Медведева и Гутберсона совершенно очевидна. В том и другом случае стационарная скорость может быть выражена общей формулой

$$\frac{V_н}{\sqrt{B \cdot C_м}} = K_п \cdot C_м^n.$$

Логарифмируя это выражение и откладывая $\lg \frac{v}{\sqrt{B \cdot C_м}}$ как функцию $\lg C_м$, находим: $n = 0,54$ и $K_п = 11,8 \cdot 10^{-3}$ час$^{-1}$ по данным табл. 7 (рис. 6 —

Таблица 7

$t = 75°$ С. Концентрация перекиси B_0 0,04 $\frac{моль}{л}$

Время в часах	$C_м = 1{,}1$ моль/л				$C_м = 2{,}74$ моль/л				$C_м = 4{,}06$ моль/л			
	выход полимера	начальная скорость	$\frac{V_н}{\sqrt{B}}$	$\frac{V_н}{\sqrt{B}\cdot C}$	выход полимера	начальная скорость	$\frac{V_н}{\sqrt{B}}$	$\frac{V_н}{\sqrt{B}\cdot C}$	выход полимера	начальная скорость	$\frac{V_н}{\sqrt{B}}$	$\frac{V_н}{\sqrt{B}\cdot C}$
0,0	0,00	$0{,}0025\frac{м}{л.\,ч.}$	$12{,}5\cdot10^{-3}$	0,0115	0,00	$0{,}0095\frac{м}{л.\,ч.}$	$4{,}75\cdot10^{-3}$	0,018	0,00	$0{,}0178\frac{м}{л.\,ч.}$	$89{,}0\cdot10^{-3}$	0,0230
10	0,03				0,09				0,13			
20	0,05				0,20				0,38			
30	0,08				0,29				0,56			
40	0,10				0,39				0,72			
50	0,13				0,48				0,89			

сплошная линия) и $n = 0{,}6$ по данным табл. 6 (пунктирная прямая). Таким образом, зависимость скорости перекисной полимеризации от концентрации мономера в степени $\frac{3}{2}$ и от $[B]^{1/2}$ в том и другом случае теперь

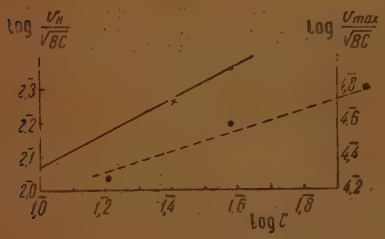


Рис. 6. Зависимость логарфима $\frac{W_n}{\sqrt{BC}}$ от логарифма концентрации C построена для определения n

очевидна. Перекись бензоила на ходу процесса распадается. Ее концентрация как функция времени выражается формулой (5)

$$B = B_0\, e^{-k_B t}$$

где B_0 — исходная концентрация перекиси, а k_B — константы распада. Вставив это выражение в формулу $\frac{dx}{dt} = K_n B^{1/2}\cdot C_м^{3/2}$ и интегрируя, получим

$$K_п = \frac{[a^{1/2} - (a-x)^{1/2}]\ k_B'}{a\,(a-x)^{1/2}\,B_0^{1/2}\,(1-e^{0,5\,k_B\,t})}\,. \qquad (14)$$

Здесь a — начальная концентрация винилацетата, B_0 — начальная концентрация перекиси, x — число молей винилацетата, вступивших в реакцию в течение времени t.

Расчет константы $K_п$ по формуле (14) для трех различных начальных концентраций винилацетата дан в табл. 8. Величина константы $K_п$, найденная из начальных скоростей, сохраняет свое среднее значение $11{,}4\cdot10^{-3}$ по всему ходу процесса ($11{,}8\cdot10^{-3}$ из наклона прямой рис. 7). Из приведенных здесь результатов явствует, что уравнение $v = K_п\cdot B^{1/2}\cdot C_м^{3/2}$ с одинаковым успехом описывает наблюдения Медведева и Гутберсона. Такой вывод может быть понят, исходя из следующих соображений. Прежде всего «индукционный период», наблюденный Гутберсоном, —

Таблица 8

$[B_4] = 0{,}64 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ $t = 75^\circ$ C

время, мин	$[M]_{моль/л}$	$V \cdot 10^{-2}$	$k_н \cdot 10^{-2}$	время, мин	$[M]_{моль/л}$	$V \cdot 10^{-2}$	$k_н \cdot 10^{-2}$	время, мин	$[M]_{моль/л}$	$V \cdot 10^{-2}$	$k_н \cdot 10^{-2}$
0,0	1,1	—	—	0,0	2,74	—	—	0,0	4,06	—	—
90	0,954	1,6	10,5	60	2,17	1,64	12,0	60	2,97	2,66	12,5
180	0,845	—	9,7	120	1,78	1,75	12,1	150	2,04	—	12,9
300	0,781	—	8,	240	1,30	1,83	12,4	210	1,91	—	12,5
							12,5				
			9,7	360	0,87	1,55					12,3
							12,2				

несомненный результат действия ингибитора. Уничтожение его самой реакцией обусловливает последующий нормальный ход процесса со скоростью, отмеченной здесь как V_{max} и по существу равной $V_н$. Далее, выше мы видели, что скорость полимеризации винилацетата, инициированной светом, должна бы выражаться уравнением (1), но из-за эффекта резонансной дезактивации — процесса, понижающего концентрацию активных центров, порядок реакции понижается на 0,5 и вместо зависимости (1) получаем (2). В перекисной полимеризации подобный эффект отсутствует, и поэтому мы полагаем, что механизм перекисной полимеризации должен включать следующий ряд реакций (аналогичный фотоинициации):

$$1-2.\ M + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} [C] \quad \text{образование комплекса (аналогично } M^*)$$

$$3.\ [C] \xrightarrow[k_2]{} R\sim \quad \text{зарождение активного центра — радикала аналогично переходу } M^* \rightarrow M\uparrow\uparrow\uparrow$$

$$4.\ R\sim + M \xrightarrow[k_1]{} R_n\sim \quad \text{развитие цепи}$$

$$5.\ R_n\sim + R_m\sim \xrightarrow[k_5]{} R_n - R_m \quad \text{обрыв цепи.}$$

Если промежуточное соединение, комплекс $[C]$ — устойчивое соединение (устойчивое в смысле распада в исходные продукты), а раекция (3) протекает легко, т. е. $k_3 \gg k_2$, то выражение для общей скорости полимеризации будет иметь вид

$$v_н = \sqrt{\frac{k_4^2}{k_5} \cdot k_1 \cdot B} \cdot C_м^{3/2}. \tag{16}$$

Если, наоборот, $k_3 \ll k_2$, то

$$v_н = \sqrt{\frac{k_4^2}{k_5} \cdot \frac{k_3 k_1}{k_2} \cdot B^{3/2} \cdot C_м^{3/2}}. \tag{17}$$

Наконец, можно предположить, что реакция зарождения активного центра полимеризации (2) — бимолекулярная реакция $[C] + M \rightarrow R$: тогда, если $k_2 \gg k_3 M$, то

$$V_н = \sqrt{\frac{k_4^2}{k_5} \cdot \frac{k_3 k_1}{k_2} \cdot B^{3/2} \cdot C_м^2}; \tag{18}$$

в противном случае, т. е., когда $k_3 M \gg k_2$, получим уравнение, совпадающее с (17).

Легко видеть, что ни формула (17), ни формула (18) не пригодны для описания изучаемого процесса, хотя формула (17) и удовлетворяет опытной зависимости скорости от концентрации мономера. Действительно, температурная зависимость брутто-реакции определяется по данным Каменской и Медведева величиной $E_A = 25{,}5$ ккал и $E_A = 17{,}0$ ккал по данным Гутберсона. Примем, как среднюю величину значение $E_A = 20{,}0$ ккал.

Так как энергия активации роста цепи равна 5,0 ккал, а для реакции рекомбинации $E_5 = 0$ или она очень мала, то из уравнения (18) следует, что кажущаяся энергия активации E_A равна

$$E^A = E_4 + \frac{1}{2}(E_3 + E_1) - \frac{1}{2}(E_5 + E_2) = 20{,}0 \text{ ккал},$$

т. е.

$$E_3 + E_1 - E_2 = 30 \text{ ккал}.$$

Если считать, что $E_2 \gg E_1$, тогда $E_3 > 30$ ккал.

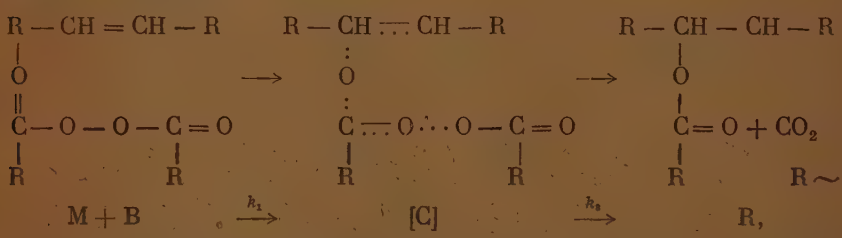
Точно так же из (17) получаем ту же величину 30 ккал. И в первом и во втором случае мы получаем неудовлетворительный результат. Энергия активации реакции образования активного центра полимеризации в таком случае превосходт величину $E = 32$ ккал, найденную [13] для реакции распада чистой перекиси в растворе бензола. Поэтому зависимость скорости полимеризации от квадрата концентрации мономера нереальна (формула (18)). То же самое относится и к формуле (17). Уравнение (16), основанное на представлении о весьма затрудненном переходе промежуточного образования $[C]$ в исходные продукты, удовлетворяет требованиям эксперимента. Из (16) следует:

$$E_A = E_4 + \frac{1}{2}E_1 - \frac{1}{2}E_5 = 20{,}0 \text{ ккал},$$

$$E_1 = 30{,}0 \text{ ккал}.$$

Это означает, что энергия активации образования промежуточного комплекса $[C]$ близка к энергии активации распада перекиси.

Зарождение активного центра полимеризации происходит в непосредственном взаимодействии М + В. Такую реакцию можно было бы представить переходом



поддерживаемым прежде всего тем фактом, что полимеры, полученные в присутствии перекиси, содержат остатки перекиси, которые могут быть выделены в виде бензойной кислоты при омылении (Медведев).

Превращение k_1 требует затраты 30 ккал. Распад k_2 протекает без затраты энергии.

Таким образом, появлению радикала — центра полимеризации — предшествует в фотополимеризации поглощение кванта энергии, в перекисной полимеризации образование комплекса М + В → $[C]$. Зарождение радикала в том и другом случае протекает мономолекулярно и без затраты энергии. Дальнейшее развитие процесса совершенно идентично друг другу.

Единственным различием того и другого механизма является наличие резонансной дезактивации фотовозбужденного состояния, обусловливающего отклонение (снижение) порядка реакции от нормального.

Выводы

1. Из изложенных результатов следует, что полимеризация виниловых соединений, в частности винилацетата, есть цепная реакция, протекающая без разветвления цепей и со скоростью, определяемой наличной концентрацией исходного продукта.

2. Установлена связь между скоростью перекисной и фотохимической полимеризацией, выражающаяся соотношением:

$$\frac{V_{\text{п}}}{\sqrt{B \cdot C_{\text{м}}^{3/2}}} = \frac{V_{\text{ф}}}{\sqrt{J_0 C_{\text{м}}}}.$$

Отклонение (снижение) порядка реакции при световом возбуждении на 0,5 объясняется причинами иного порядка, не связанными с природой полимеризационного процесса.

3. Показано, что имеющиеся в литературе указания на существование в полимеризационном процессе индукционного порядка ошибочны.

4. Более или менее длинный участок медленного развития реакции в начальной стадии обусловлен присутствием различных ингибирующих примесей, которые, как показано, легко удаляются самой реакцией.

Институт химической физики
Академии Наук СССР
Физико-химический институт
им. Я. Карпова
Москва

Поступила
17.III.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. П. С. Шантарович, С. С. Медведев. Журн. физ. хим., **21**, 10, 1163, 1947.
2. H. W. Strarkwether a. G. B. Taylor, J. Amer. Chem. Soc., **52**, 4708, 1930.
3. J. W. Breitenbach u. B. Raff. Dtsch. chem. Ges.. **69** 1107. 1936.
4. A. C. Gutberson, G. Gee a. E. K. Ridial, Nature, London, **140**, 889, 1939.
5. С. Н. Каменская и С. С. Медведев, Acta Phys. chim.. **13**. 565. 1940.
6. A. C. Gutberson, G. Gee a. Ridial, Proc. Roy. Soc.. **170**, 300, 1939.
7. G. V. Schultz и E. Husemann, Z. phys. Chem., **39**. 246. 1938.
8. H. S. Taylor a. A. A. Vernon, J. Amer. Chem. Soc.. **53**. 2527, 1931.
9. Х. С. Багдасарьян, Журн. физ. хим., **18**. 78, 294, 1944.
10. А. Н. Теренин, Acta Phys.-Chim., **4**. 453, 1936.
11. С. И. Вавилов, ЖЭТФ, **1**, 13, 1943; J. Phys. URSS. **1**, 7. 1943.
12. E. W. Steaci, Chem. Reviews, **22**, 333, 1938.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ СЕРЕБРЯНО-ЛИТИЕВЫХ БОРНЫХ СТЕКОЛ

Б. И. Маркин

Полученные нами данные электропроводности серебряно-калиевых и серебряно-натриевых борных стекол показали, что в этих системах наблюдаются повышенные значения проводимости в зависимости от состава по сравнению с проводимостью бинарных борно-серебряных, борно-натриевых и борно-калиевых стекол.

Изотермы электропроводности серебряно-калиевой системы стекол имеют глубокий минимум, расположенный при отношении атомных концентраций серебра к калию 1 : 4. Несмотря на наличие минимума, электропроводность этих стекол значительно повышена сравнительно с электропроводностью борно-серебряных и борно-калиевых стекол. Только при малых концентрациях окисла серебра в стекле изотермы электропроводности тройной системы совпадают с изотермой электропроводности бинарной борно-калиевой системы. Электропроводность серебряно-натриевых борных стекол при суммарной атомной концентрации серебра и натрия в них $1{,}08 \cdot 10^{-2}$ г-ат/см^3 значительно выше электропроводности борно-серебряных и борно-натриевых стекол. Изотермы электропроводности этой системы при указанной концентрации металлов в стеклах совсем не имеют минимума.

Система с суммой атомных концентраций серебра и натрия $1{,}57 \cdot 10^{-2}$ г-ат/см^3 имеет на изотерме электропроводности слабо выраженный минимум, расположенный, как и в случае серебряно-калиевой системы, при отношении атомных концентраций серебра к натрию 1 : 4.

Изотермы электропроводности этих стекол лежат значительно выше изотерм электропроводности соответствующих бинарных систем стекол.

Положение минимума электропроводности у изученных систем стекол по сравнению с положением минимума электропроводности у сложных щелочных борных стекол несколько сдвинуто в сторону повышенных концентраций щелочи, что обусловлено меньшей подвижностью ионов натрия и калия по сравнению с подвижностью ионов серебра.

После получения данных по электропроводности серебряно-калиевых и серебряно-натриевых борных стекол для полной картины электропроводности серебряно-щелочных стекол встала необходимость исследовать электропроводность серебряно-литиевых борных стекол.

Для этой цели нами были синтезированы две серии стекол, в каждой из которых сохранялось постоянство суммы атомных концентраций серебра и лития:

$$\Sigma\,[\mathrm{Me}] = [\mathrm{Ag}] + [\mathrm{Li}] = \mathrm{const}.$$

Здесь [Ag] и [Li] — атомные концентрации серебра и лития в г-ат/см^3. Первая серия стекол имела значение $\Sigma[\mathrm{Me}] = 1{,}33 \cdot 10^{-2}$ г-ат/см^3, а вторая серия $\Sigma[\mathrm{Me}] = 1{,}64 \cdot 10^{-2}$ г-ат/см^3. В каждой серии менялось взаимное содержание серебра и лития в стекле.

Для приготовления стекол служили реактивы: чистый углекислый литий, азотнокислое серебро и трижды перекристаллизованная борная кислота.

Методы приготовления, формования, шлифовки стекол, методы анализа, а также метод измерения электропроводности описаны в предыдущих работах и здесь не приводятся.

Данные анализа стекол приведены в табл. 1 в графе «вес. % Ag_2O» и «вес. % Li_2O». Эти данные показывают, что полученные стекла были химически достаточно однородны. В этой же таблице приведены удельные веса стекол, которые изменяются линейно в зависимости от состава по формулам:

для стекол первой серии (ст. № 180—182)

$$\delta = 1{,}10 \cdot \beta + 2{,}18;$$

для стекол второй серии (ст. № 183—187)

$$\delta = 1{,}45 \cdot \beta + 2{,}17.$$

Здесь $\beta = \frac{[Ag]}{[Ag] + [Li]}$ представляют атомную долю серебра относительно общего содержания серебра и лития в стекле.

В табл. 1 даны атомные концентрации серебра [Ag] и лития [Li], а также их сумма. Там же приведены атомные концентрации бора [B].

Таблица 1

№ стекол	Анализ вес. %		δ	г-ат/см³			[B] $\frac{г\text{-}ат}{см^3}$
	Ag_2O	Li_2O		[Ag]	[Li]	[Ag] + [Li]	
180	15,86±0,08	6,13	2,45±0,02	$3{,}35 \cdot 10^{-3}$	$1{,}04 \cdot 10^{-2}$	$1{,}37 \cdot 10^{-2}$	$5{,}62 \cdot 10^{-2}$
181	27,38±0,18	3,91	2,70±0,00	$6{,}38 \cdot 10^{-3}$	$7{,}07 \cdot 10^{-3}$	$1{,}35 \cdot 10^{-2}$	$5{,}33 \cdot 10^{-2}$
182	37,53	1,60	2,99±0,00	$6{,}63 \cdot 10^{-3}$	$3{,}20 \cdot 10^{-3}$	$1{,}28 \cdot 10^{-2}$	$5{,}21 \cdot 10^{-2}$
183	9,47±0,13	8,96±0,05	2,34±0,00	$1{,}91 \cdot 10^{-3}$	$1{,}42 \cdot 10^{-2}$	$1{,}61 \cdot 10^{-2}$	$5{,}50 \cdot 10^{-2}$
184	21,11±0,04	6,98±0,07	2,55±0,01	$4{,}64 \cdot 10^{-3}$	$1{,}19 \cdot 10^{-2}$	$1{,}65 \cdot 10^{-2}$	$5{,}24 \cdot 10^{-2}$
185	31,89±0,17	4,40±0,06	2,86±0,00	$7{,}90 \cdot 10^{-3}$	$8{,}35 \cdot 10^{-3}$	$1{,}63 \cdot 10^{-2}$	$5{,}24 \cdot 10^{-2}$
186	39,66±0,20	2,81±0,04	3,12±0,01	$1{,}07 \cdot 10^{-2}$	$5{,}86 \cdot 10^{-3}$	$1{,}66 \cdot 10^{-2}$	$5{,}17 \cdot 10^{-2}$
187	46,25±0,12	1,44±0,08	3,35±0,00	$1{,}34 \cdot 10^{-2}$	$3{,}23 \cdot 10^{-3}$	$1{,}66 \cdot 10^{-2}$	$5{,}03 \cdot 10^{-2}$

Полученные экспериментальные данные электропроводности в зависимости от температуры хорошо подчиняются линейному закону

$$\lg K = -\frac{A}{T} + B,$$

где K — удельная электропроводность, A и B — постоянные, T — абсолютная температура.

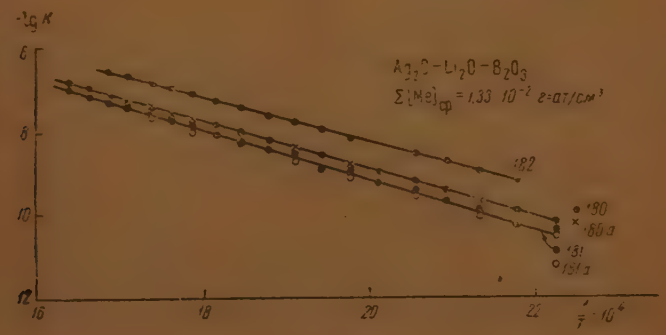


Рис. 1

Эта зависимость представлена на рис. 1 и 2, где по оси ординат отложен отрицательный логарифм удельной электропроводности, а по оси абсцисс — величина, обратная абсолютной температуре.

Здесь уместно отметить, что все изученные серебряно-щелочные стекла (серебряно-калиевые, серебряно-натриевые и представленные в настоящей работе серебряно-литиевые) при повышенных концентрациях серебра в них после длительного электролиза имеют неустойчивую электропроводность. Нить электрометра колеблется в широких пределах при поданном напряжении. Это явление, как нами было показано, обусловлено образованием дендритов в объеме стекла при его электролизе [1].

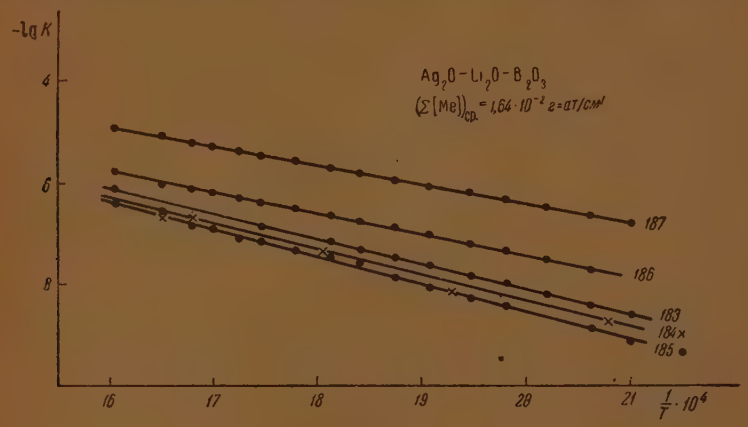


Рис. 2

Публикуемые ранее и настоящие данные электропроводности относятся к стеклам, не подвергавшимся электролизу, вследствие чего их проводимость при данной температуре была устойчива и постоянна.

Для контроля были проведены повторные измерения электропроводности разных образцов стекол того же состава. Эти данные представлены на рис. 1 ст. № 180, 180а, 181, 181а. Как видим, электропроводности разных образцов стекол совпали.

Об отсутствии влияния дендритов на электропроводность изученных стекол говорит также хорошее выполнение линейной зависимости в широкой области температур в соответствии с приведенным выше уравнением.

Таблица 2

№ стекол	β	— lg K		A	B	E $\frac{\text{ккал}}{\text{г-ат}}$	B — ln [Me]	
		250° C	300° C				[Me] = Ag	[Me] = Li
—	0	7,50	6,50	—	—	45,0	—	—
180	0,245	8,40	7,45	13800	6,90	54,7	12,60	11,46
181	0,473	8,65	7,70	13800	6,40	54,7	11,46	11,34
182	0,752	7,80	6,95	11820	4,65	46,8	9,30	10,40
—	1,00	7,00	6,20	—	—	—	—	—
—	0	6,65	5,90	—	—	42,0	—	—
183	0,118	7,70	6,90	11400	4,00	45,2	10,26	8,26
184	0,281	8,10	7,20	13030	6,23	51,7	11,59	10,65
185	0,485	7,90	7,10	12350	5,32	49,0	10,15	10,10
186	0,645	7,10	6,45	9530	1,75	37,7	6,28	6,88
187	0,807	6,20	5,55	8750	2,45	34,6	6,75	8,20
—	1,00	5,50	4,60	—	—	—	—	—

В табл. 2 приведены значения отрицательного логарифма удельной электропроводности при 250 и 300° С. Там же представлена приведенная выше величина β. Коэффициенты A и B даны для уравнения, пересчитанного на натуральный логарифм.

Величина энергии смещения ионов, входящая в уравнение электропроводности, найдена из соотношения $E = 2AR$.

Величина $B - \ln[\mathrm{Me}]$ приведена отдельно для $[\mathrm{Me}] = \mathrm{Ag}$ и для $[\mathrm{Me}] = \mathrm{Li}$.

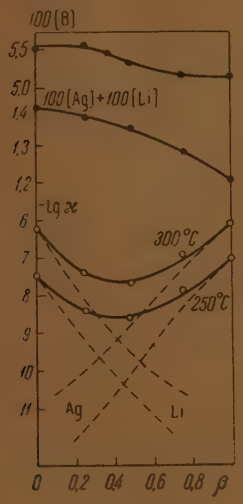


Рис. 3

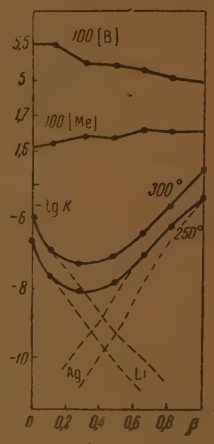


Рис. 4

Зависимость электропроводности от состава представлена на рис. 3 и 4, где по оси абсцисс отложена величина относительной атомной концентрации серебра β (см. выше), а на оси ординат — отрицательный логарифм удельной электропроводности (сплошные кривые).

Пунктирные кривые представляют изотермы электропроводности бинарных борно-серебряных (кривые Ag) и борно-литиевых (кривые Li) стекол. На этих же рисунках даны кривые изменения $\Sigma[\mathrm{Me}]$. Самая верхняя кривая представляет изменение концентрации бора [B].

Из рисунков видно, что изотермы удельной электропроводности серебряно-литиевых стекол в зависимости от состава имеют глубокий минимум. Одновременно можно видеть, что электропроводность этих стекол значительно повышена по сравнению с электропроводностью соответствующих бинарных систем.

По сравнению с серебряно-калиевыми и серебряно-натриевыми борными стеклами минимум электропроводности менее сильно сдвинут в сторону малых концентраций серебра и находится около значения β = 0,3. Последнее обстоятельство, повидимому, объясняется более близким значением подвижностей ионов серебра и лития.

При анализе данных электропроводности трехкомпонентных борных стекол, содержащих два щелочных окисла, было высказано предположение о существовании в таких стеклах несмешивающихся боратов щелочных металлов. Было показано, что электропроводность стекол, имеющих в своем составе два щелочных окисла, является аддитивной функцией частичной концентрации щелочных компонент, входящих в состав стекол. Два щелочных окисла при совместном присутствии в стекле обусловливают электропроводность независимо друг от друга, что свидетельствует о наличии в стекле дифференцированных группировок однородных составных

частей [2]. Полученные данные электропроводности серебряно-щелочных борных стекол показывают отступление от указанного правила аддитивности, наблюдаемое у сложных щелочных стекол.

Электропроводность сложных серебряно-щелочных борных стекол во всей области концентраций серебра и щелочных металлов, как правило, лежит выше электропроводности бинарных систем тех же стекол, за исключением серебряно-калиевых стекол при малом содержании серебра в них. В особенности это видно у серебряно-натриевой системы, электропроводность которой практически не имеет минимума.

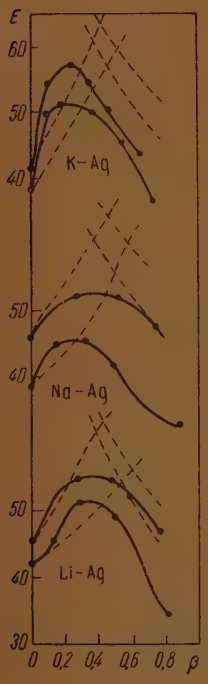


Рис. 5

Значительно повышенные значения электропроводности серебряно-щелочных борных стекол по сравнению с электропроводностью бинарных систем серебряных и щелочных борных стекол говорит в пользу отсутствия дифференциации борно-щелочных и борно-серебряных группировок.

Это обстоятельство в свою очередь позволяет поставить вопрос о существовании в этих системах серебряно-щелочных борнокислых образований [3].

В полном соответствии с только что высказанными соображениями находятся данные энергии смещения ионов E у изученных стекол. Значительные нарушения структуры стекол в связи с наличием в стекле смешанных серебряно-щелочных образований приводит к сильному изменению энергии смещения ионов, что видно из приведенного рис. 5, где по оси абсцисс отложена величина β, а по оси ординат величина E в ккал/г-ат.

Из рисунка видно, что у всех изученных систем серебряно-щелочных стекол имеется сильное снижение энергии смещения (сплошные кривые) по сравнению с энергией смещения соответствующих бинарных систем стекол (пунктирные кривые).

Выводы

1. Получены данные электропроводности серебряно-литиевых борных стекол. Изотермы электропроводности в зависимости от состава имеют глубокий минимум и одновременно лежат выше изотерм электропроводности борно-серебряных и борно-литиевых стекол.

2. Отсутствие минимума электропроводности у серебряно-натриевых борных стекол и сильно повышенные значения электропроводности всех серебряно-щелочных борных стекол по сравнению с электропроводностью соответствующих бинарных систем дает основание поставить вопрос о наличии в серебряно-щелочных борных стеклах смешанных серебряно-щелочных боратов.

3. Высказанное предположение о наличии смешанных серебряно-щелочных боратов в изученных стеклах находит подтверждение в уменьшении значения энергии смещения ионов E по сравнению с значением ее у соответствующих бинарных систем.

Поступила
18.III.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Маркин, ЖОХ, 11, 285, 1941.
2. Б. И. Маркин, ЖТФ, 10, 66, 1940.
3. Б. И. Маркин, Бюллетень Всесоюзного химического об-ва им. Д. И. Менделеева, № 6, 4, 1941.

К ВОПРОСУ О ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ОТ ДАВЛЕНИЯ

М. Г. Гоникберг и Л. Ф. Верещагин

Имеющиеся опытные данные о кинетике химических реакций под давлением свидетельствуют о том, что в ряде случаев скорость реакции быстро возрастает с давлением. Известно, что высокие давления значительно ускоряют реакции полимеризации непредельных соединений [1] и так называемые «медленные реакции» [2].

Согласно теории абсолютных скоростей реакций [2], изменение константы скорости химической реакции с давлением выражается уравнением:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right) = -\frac{\Delta V^{\ddagger}}{RT}, \qquad (1)$$

где $\Delta V^{\ddagger} = V^{\ddagger} - \Sigma V$, ($V^{\ddagger}$ — молярный объем активированного комплекса, $\Sigma V_{н}$ — сумма молярных объемов исходных веществ).

Ранее было показано [3], что в случае реакции пиридина с иодистым этилом в гексане и ацетоне величина $\Delta V^{\ddagger}$ в формуле (1) при 30° и $P=1$ атм может быть заменена на ΔV (разность молярных объемов продукта реакции и исходных веществ). Это свидетельствовало о близости молярных объемов активированного комплекса и продукта реакции в бимолекулярных реакциях присоединения и позволило предположить, что скорость таких реакций под давлением может быть приближенно вычислена на основании данных о скорости их при атмосферном давлении и о сжимаемости исходных веществ и продуктов реакции.

Это положение до настоящего времени не было подтверждено сопоставлением результатов кинетических измерений и соответствующих данных $P-V-T$.

Райстрик, Шапиро и Ньюитт [4] исследовали бимолекулярную реакцию димеризации циклопентадиена в жидкой фазе в интервале давлений до 5000 атм при температурах 0, 20, 30 и 40°. Эта реакция значительно ускоряется с давлением. Так, например, при 20° увеличение давления с 1 до 4000 атм приводит к возрастанию константы скорости в 33,3 раза. Обратная реакция деполимеризации дициклопентадиена (идущая при высоких температурах) — мономолекулярна [5]. Названные авторы исследовали также сжимаемость циклопентадиена.

Нами были произведены измерения сжимаемости дициклопентадиена при 40° методом «сильфона», т. е. с помощью гибких металлических мехов, наполнявшихся исследуемой жидкостью. Сжатие сильфона определялось по изменению электрического сопротивления манганиновой проволоки, прикрепленной к крышке сильфона и скользящей вдоль изолированного контакта. Сопротивление участка проволоки между этим контактом и концом проволоки измерялось потенциометром. Сильфон был помещен в термостатированную бомбу высокого давления. Постоянство эффективного поперечного сечения сильфона было проверено градуировкой, в результате которой было установлено линейное соотношение между сжатием сильфона и изменением сопротивления проволоки. Отдельными опытами были установлена поправки на изменение сопротивления проволоки с давлением.

Для определения сжимаемости был взят дициклопентадиен, полученный самопроизвольной димеризацией мономера, который в свою очередь был получен деполимеризацией технического дициклопентадиена. Димеризация происходила при комнатной температуре в течение 4 месяцев до достижения постоянного показателя преломления ($n_D^{35°}=1{,}5095$; $d^{40°}_{4°} = 0{,}9840$). Полученный таким образом димер содержал 2,5% высших полимеров (не растворимый в метиловом спирте на холоду остаток после отгонки чистого димера при 58° и 1 мм рт. ст.). Для определения не применялся отогнанный под вакуумом димер, плавящийся при ~30° ($n_D^{35°} = 1{,}5060$), для того, чтобы избежать мгновенного затвердевания его под давлением, приводящего к разрушению сильфона [6]. В этих условиях погрешность в определениях сжимаемости оценивается нами в 0,1% от первоначального объема жидкости при $P = 1$ атм.

При определениях затвердевание димера в сильфоне начиналось при давлении около 800 атм. По полученной кривой сжимаемости представлялось возможным провести экстраполяцию до 1000 атм (в область «переохлажденной жидкости»).

В таблице приведены результаты определений и рассчитанные из них значения ΔV, а также величины $\Delta V^{\ddagger}$ и $V^{\ddagger}$, рассчитанные нами по формуле (1) графическим дифференцированием из данных Райстрик, Шапиро и Ньюитта.

В этой таблице V_1 — молярный объем мономера, V_2 — молярный объем димера (в см³); $\Delta V = V_2 - 2V_1$; $V^{\ddagger} = 2V_1 + \Delta V^{\ddagger}$.

Из данных таблицы следует, что объем активированного комплекса в реакции димеризации циклопентадиена в исследованном интервале давлений весьма близок к объему димера.

P атм	V_1	$\frac{V_2(P)}{V_2(1\text{ атм})}$	V_2	ΔV	$\Delta V^{\ddagger}$	$V^{\ddagger}$
1	84,55	1,000	135,9*	—33,2	—34	135
500	81,08	0,965	131,1	—31,1	—30,5	131,5
1000	77,79	0,942	128,0	—27,6	—28	127,5

* Получено интерполяцией по литературным данным [7].

Если воспользоваться полученными нами значениями ΔV и подставить их в (1) вместо $\Delta V^{\ddagger}$, то окажется, что расхождение вычисленной и опытной величин константы скорости рассматриваемой реакции при 40°C и давлении 1000 атм не превышает 2,5% при увеличении самой константы скорости в этих условиях в 3,18 раза.

В заключение выражаем благодарность Н. С. Дугиной, принимавшей участие в определениях сжимаемости дициклопентадиена.

Академия Наук СССР
Институт органической химии
Лаборатория сверхвысоких давлений
Москва

Поступила
22.III.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Ф. Верещагин, В. А. Деревицкая, З. А. Роговин, Журн. физ. хим., **21**, 233, 1947.
2. С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, Гос. изд. иностр. лит., 1948.
3. М. Г. Гоникберг, Г. С. Повх, Журн. физ. хим., **23**, 383, 1949.
4. B. Raistrick, R. H. Sapiro, D. M. Newitt, J. Chem. Soc., (L), 1761. 1939.
5. A. Khambata, A. Wassermann, Nature, **137**, 496, 1936.
6. П. В. Бриджмен, Физика высоких давлений, ОНТИ, 1935.
7. P. I. Wilson, J. H Wells, Chem. Rev., **34**, I, 1944.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СПЕКТРЫ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕНОСОВ ИОНОВ МЕДИ

М. С. Ашкинази и Е. П. Кострюкова

В настоящее время можно считать установленным, что ультрафиолетовые полосы поглощения большинства ионов в водных растворах представляют собой спектры электронного переноса [1]. Первичный фотохимический акт, соответствующий этим полосам, состоит в переносе электрона от иона к окружающей его гидратной оболочке (фотоокисление), или в обратном направлении — от гидратной оболочки к иону (фотовосстановление). Это непосредственное участие растворителя в первичном фотохимическом процессе подтверждается рядом экспериментальных данных.

Вполне естественно считать, что ультрафиолетовые полосы ионов в неводных растворителях имеют аналогичное происхождение. Но в этом случае спектр электронного переноса должен сместиться по отношению к спектру водного раствора. Характер смещения должен зависеть, с одной стороны, от донорных или акцепторных свойств растворителя; с другой стороны, от того, имеем ли мы дело с процессом фотоокисления или фотовосстановления.

Настоящая работа посвящена изучению влияния различных спиртов на ультрафиолетовые спектры ионов меди. В одной из предыдущих работ нами была подробно изучена система хлорид меди — этиловый спирт как в видимой, так и в ультрафиолетовой области. Нами было установлено, что при замене водного растворителя спиртовым отчетливо намечается тенденция полос к смещению в длинноволновую сторону. Но природа этого явления не могла быть нами однозначно объяснена ввиду сложности спектра хлорида меди, который содержит полосы, принадлежащие разнообразным носителям.

Более ясной и простой картины можно ожидать при исследовании системы перхлорат меди — спирт. Так как ионы ClO_4^- прозрачны для ультрафиолета и не обнаруживают склонности к комплексообразованию, то кривые поглощения перхлоратов принадлежат в сущности одному носителю — свободным (гидратированным или сольватированным) катионам. Конечно, при этом должны быть соблюдены условия, при которых полностью подавлены процессы гидролиза или сольволиза.

В настоящей работе изложены результаты исследования спектров поглощения перхлората меди в воде и различных спиртах: метиловом, этиловом, пропиловом и бутиловом.

Результаты исследования

Спектры поглощения снимались на кварцевом спектрографе Хильгера (средняя модель), который был снабжен фотометрическим приспособлением Шейбе — ромбом Альбрехта и вращающимся сектором.

Объектом исследования служил шестиводный гидрат перхлората меди $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, полученный при растворении окиси меди в хлорной кислоте и дальнейшей кристаллизации этой соли из раствора. С целью исключения гидролиза все исследованные растворы подкислялись хлорной кислотой.

Спектр поглощения водного раствора исследован только для одной концентрации перхлората (0,029 м/л) и хлорной кислоты (0,5 м/л), так как он уже изучался другими авторами. Соответствующая кривая (*1*) приведена на рис. 5, на котором сопоставлены кривые поглощения этой соли во всех исследованных растворителях.

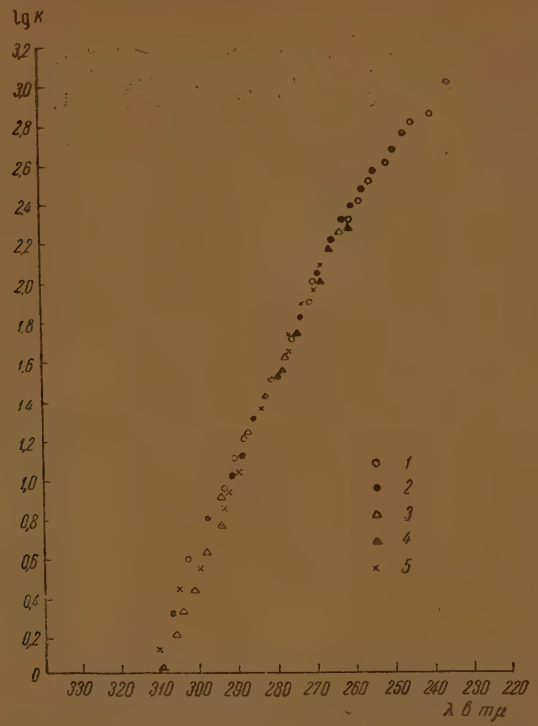


Рис. 1. Кривые поглощения растворов перхлората меди $Cu(ClO_4)_2$ в метиловом спирте. Содержание $Cu(ClO_4)_2$ для *1*—0,015 моль/л, для *2*—0,035 моль/л, для *3* и *4*—0,07 моль/л, для *5*—0,135 моль/л. Содержание $HClO_4$ для *1*, *2* и *5* — 0,58 моль/л, для *3*—1,16 моль/л, для *4* — 0,10, моль/л

Наши данные для водного раствора хорошо совпадают с данными, приведенными в работе Фромгерца и Меньшика [2].

На рис. 1 приведены кривые поглощения растворов перхлората меди в метиловом спирте. Кривые получены в результате многократных съемок, при которых варьировали как концентрации перхлората меди, так и содержание $HClO_4$. Как видно из рисунка, все кривые хорошо совпадают. Соблюдение закона Ламберта-Бера в широких пределах концентраций и по всему спектру, а также независимость коэффициентов поглощения от содержания кислоты указывают на то, что во всех растворах носителем поглощения является только ион меди, сольватированный молекулами спирта.

Следует, однако, отметить, что все изученные нами спиртовые растворы содержали некоторое количество воды. Обводнение получалось, с одной стороны, в результате того, что в качестве объекта использована не безводная соль, а гидрат; с другой стороны, некоторое количество воды вводилось при подкислении 70%-ной хлорной кислотой. В связи с этим весьма возможно, что в растворах наряду с ионами меди, сольватированными спир-

тами, имелись также ионы с гидратной оболочкой. Содержание последних во всех опытах все же невелико, и вытекающее отсюда некоторое искажение спектра не имеет большого значения для выводов о влиянии растворителя.

Хотя задачей работы было исследование ультрафиолетовых полос поглощения, однако нам казалось небезынтересным получить для одного из спиртовых растворов полную кривую по всему спектру. Поэтому для раствора перхлората меди в метиловом спирте получена кривая поглощения и в видимой области спектра. Съемки производились на фотоэлектрическом спектрофотометре, сконструированном в нашей лаборатории.

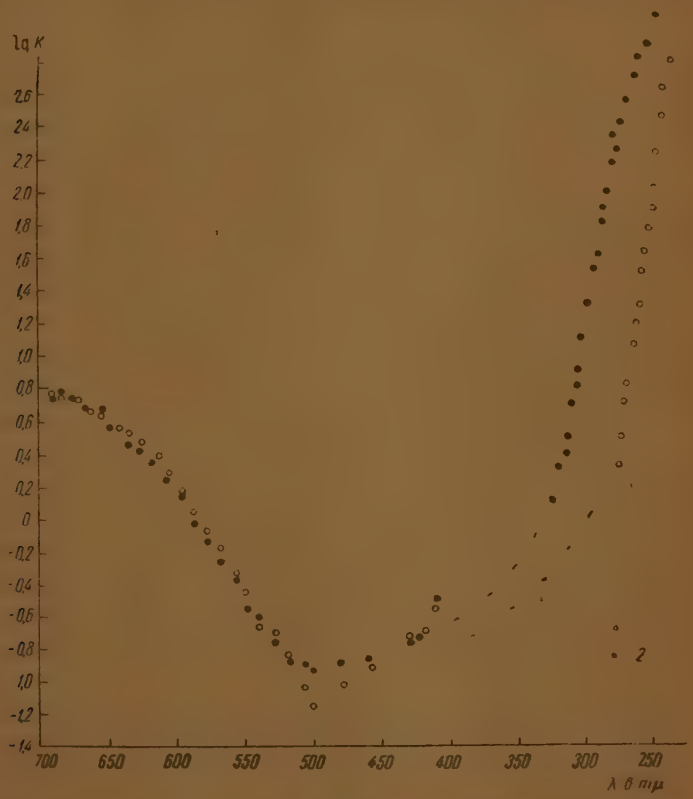


Рис. 2. Кривые поглощения растворов перхлората меди $Cu(ClO_4)_2$ в воде (*1*) и метиловом спирте (*2*)

Полные кривые для водного и спиртового раствора даны на рис. 2 (ультрафиолетовые ветви сняты на спектрографе). Из рисунка видно, что, в то время как в ультрафиолетовой области кривая для спиртового раствора значительно смещена в длинноволновую сторону по сравнению с кривой для водного раствора, в видимой области обе кривые полностью совпадают. Более детальное обсуждение этих результатов дано ниже.

Кривые поглощения растворов перхлората меди в этиловом и бутиловом спиртах приведены на рис. 3 и 4. Эти кривые тоже получены в результате многократных съемок при различных концентрациях перхлората и различной кислотности. Картина и здесь такая же, как и для метилового спирта — все кривые совпадают. Следовательно, и здесь мы

Рис. 4. Кривые поглощения растворов перхлората меди $Cu(ClO_4)_2$ в бутиловом спирте. Содержание $Cu(ClO_4)_2$ для *1*—0,1340 моль/л, для *2* и *3*—0,076 моль/л. Содержание $HClO_4$ для *1* и *2*—0,56 моль/л, для *3*—0,927 моль/л

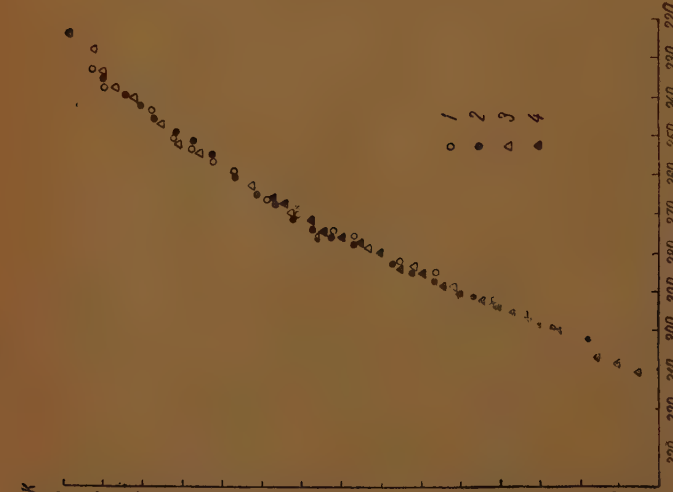


Рис. 3. Кривые поглощения растворов перхлората меди $Cu(ClO_4)_2$ в этиловом спирте. Содержание $Cu(ClO_4)_2$ для *1*, *2* и *3*—0,0167 моль/л, для *4*—0,1177 моль/л. Содержание $HClO_4$ для *1*—0,02 моль/л, для *2* и *4*—0,10 моль/л, для *3*—0,52 моль/л

имеем дело только с одним носителем поглощения — ионом меди, сольватированным соответствующим спиртом.

Для раствора в пропиловом спирте получена только одна кривая, приведенная на рис. 5.

С целью выяснения природы полученных спектров раствор перхлората меди в этиловом спирте был подвергнут фотохимическому исследованию.

Качественные опыты показали, что при облучении полным светом ртутной кварцевой лампы раствор, содержащий ионы Cu^{++}, обесцвечивается. Через некоторое время после начала облучения на дне кварцевого сосуда наблюдается образование осадка закиси меди Cu_2O. Это говорит о том, что под действием фотонов ионы Cu^{++} восстанавливаются до Cu^{+}. Образовавшийся перхлорат $CuClO_4$ в результате сольволиза дает Cu_2O и H_2O.

Восстановление ионов меди могло явиться только результатом переноса электрона от молекулы спирта сольватной оболочки к иону Cu^{++}, т. е. реакция должна была сопровождаться окислением спирта. Действительно, в продукте, полученном после перегонки обесцвеченного раствора, был обнаружен уксусный альдегид. При облучении в таких же условиях чистого спирта уксусный альдегид не образуется, что было проверено рядом контрольных опытов. Далее обнаружено, что после облучения pH раствора уменьшается.

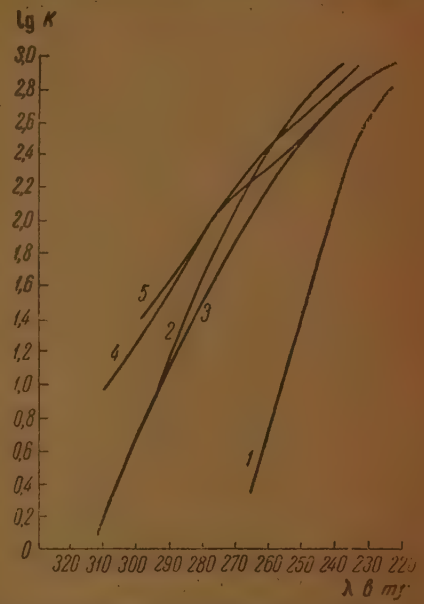


Рис. 5. Кривые поглощения растворов перхлората меди в воде (1), в метиловом (2), этиловом (3), пропиловом (4), и бутиловом (5) спиртах

Нами был также измерен при помощи уранилоксалатового актинометра квантовый выход исследованной реакции. Расчет по уксусному альдегиду (для полного излучения лампы) дал приблизительное значение $5 \cdot 10^{-2}$.

Необходимое для вычисления квантового выхода количественное определение уксусного альдегида производилось по несколько измененной нами спектрофотометрической методике, предложенной Векслер [3] для определения формальдегида. Методика основана на применении наиболее специфической для альдегидов реакции Шиффа. Реактив Шиффа (фуксинсернистая кислота), приготовленный по прописи Векслер, оказался, однако, мало пригодным для определения уксусного альдегида, так как получалось малоустойчивое окрашивание. Изменением состава фуксинсернистой кислоты (увеличением содержания фуксина в 4 раза) нам удалось добиться получения устойчивой окраски.

Наблюдающийся весьма малый квантовый выход реакции говорит о том, что аналогия в условиях протекания реакции фотовосстановления в водном и спиртовом растворе идет довольно далеко.

Обсуждение результатов

Спектральное положение полосы поглощения гидратированных ионов Cu^{++}, а также высокие значения коэффициентов поглощения свидетель-

ствуют о сильном воздействии фотонов на электронную оболочку иона. Это дает нам основание рассматривать эту полосу как «спектр электронного переноса». Полученные Б. Я. Даином и А. А. Качаном [4] данные подтверждают это предположение. Исследуя действие ультрафиолетового излучения на водный раствор перхлората меди в вакуумных условиях, эти авторы наблюдали эффект образования газа (кислорода). Последнее могло явиться только результатом переноса электрона, сопровождаемого распадом молекул воды.

Наши данные являются дополнительным и, как нам кажется, вполне убедительным доказательством правильности такого истолкования природы ультрафиолетовых полос ионов Cu^{++}. Из литературных данных [5] известно, что потенциал ионизации H_2O равен 289 ккал/моль, CH_3OH — 249 ккал/моль, C_2H_5OH — 247 ккал/моль, C_3H_7OH — 247 ккал/моль. С другой стороны, самая химическая природа спиртов говорит об их большей склонности к процессам окисления, чем воды. Поэтому, учитывая, что электронный перенос связан с фотовосстановлением ионов Cu^{++}, следует ожидать, что для осуществления электронного переноса у иона сольватированного молекулами спирта, нужно затратить меньше энергии, чем для аналогичного процесса у гидратированного иона. В соответствии с этим при замене воды спиртом полоса поглощения иона Cu^{++} должна смещаться в длинноволновую сторону.

Наши результаты вполне подтверждают приведенные соображения. Из рис. 5, на котором сопоставлены кривые для всех растворителей, отчетливо видно, что все кривые для спиртовых растворов значительно смещены в длинноволновую сторону по сравнению с кривой для водного раствора. Разница же между положением спектров иона Cu^{++} в различных спиртах друг относительно друга незначительна. Это вполне понятно, если учесть разницы между значениями ионизационных потенциалов для приведенных выше растворителей. Потенциал ионизации воды значительно больше, чем у спиртов, значения же для различных спиртов мало отличаются друг от друга.

Однако при рассмотрении кривых для спиртовых растворов обращает на себя внимание некоторое несоответствие между величиной смещения и значением потенциала ионизации. Так, кривая для раствора в метиловом спирте в длинноволновой части почти совпадает с кривой для раствора в этиловом спирте. Но, начиная с 270 mμ, она больше смещена в длинноволновую сторону, чем кривые для остальных спиртов. Между тем на основании приведенных выше соображений можно было ожидать обратного, т. е. большего сдвига в коротковолновую сторону, так как ионизационный потенциал метилового спирта хотя и незначительно, но все же больше, чем для других спиртов.

Весьма возможно, что причина этого несоответствия заключается в хорошо известных особенностях актов фотопереноса электронов. Энергия фотона, затрачиваемого на осуществление электронного переноса, определяется следующим соотношением:

$$h\nu = E_{\text{дон.}} - E_{\text{акц.}} + \Delta;$$

$E_{\text{дон.}}$ — энергия, которую необходимо затратить на отрыв электрона от донора, $E_{\text{акц.}}$ — энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к акцептору (электронное сродство), Δ — дополнительная величина, которая отвечает разности потенциальных энергий системы до и после электронного переноса. Эта величина соответствует значению x в известном выражении Франка и Габера.

Для реакции на ионах иода в водных растворах значение Δ оценено примерно в 1,2eV. У нас не имеется данных относительно того, как меняется величина этой дополнительной энергии при переходе от одного растворителя к другому. Но, судя по вышеприведенному значению в случае

реакции на ионах иода, можно предположить, что изменения величины Δ могут быть достаточно велики, чтобы перекрыть изменения, вызываемые незначительными разницами между ионизационными потенциалами.

При сопоставлении кривых на рис. 5 обращает на себя внимание еще один факт. Все кривые спиртовых растворов проявляют в более далекой ультрафиолетовой области тенденцию к слиянию с кривой водного раствора. Это можно объяснить, повидимому, тем, что опыты проводились не в абсолютных спиртах. Возможно, как это уже отмечалось, что полученные кривые являются результатом наложения полос, принадлежащих гидратированным ионам и сольватам со спиртовой оболочкой.

Как следует из приведенных выше рассуждений, смещение в длинноволновую сторону полосы поглощения иона Cu^{++} в спиртовых растворителях (по сравнению со спектрами водных растворов) должно быть характерным вообще для всех полос, которым соответствует процесс фотовосстановления. Действительно, аналогичная картина наблюдалась ранее у ионов Fe^{+++}, для которых первичный акт представляет собой также акт фотовосстановления [6]. С другой стороны, обратное смещение в ультрафиолетовую сторону имеет место в спектрах I [7], соответствующих процессам фотоокисления. Таким образом, констатируемые закономерности имеют значительный общий интерес, давая возможность хотя бы качественно предвидеть характер влияния того или иного растворителя на положение спектра поглощения растворенного иона.

Выше было указано, что кривая поглощения перхлората меди в метиловом спирте в видимой области полностью совпадает с кривой водного раствора. Это обстоятельство может найти свое объяснение в следующем. Прежде всего следует отметить, что видимая полоса поглощения вряд ли может быть полосой электронного переноса: фотоны в этой области слишком малы, чтобы осуществить перенос электрона. Эта полоса скорее всего связана с процессом возбуждения. Как указал А. Н. Теренин [8], катионы в возбужденном состоянии должны сильнее связываться с окружающими их молекулами растворителя, чем в нормальном состоянии. Это приводит к большему искажению верхнего энергетического уровня по сравнению с нижним. Об относительной величине смещения обоих уровней можно судить по сдвигу спектра поглощения иона в свободном состоянии по сравнению с сольватированным (водой либо каким-нибудь иным растворителем) ионом. Если энергии сольватации иона в различных растворителях могут заметно друг от друга отличаться, то соответствующие разности этих энергий в нормальном и возбужденном состоянии безусловно отличаются друг от друга значительно меньше. В случае растворителей, близких по химической природе, эти разности могут даже совпадать. Поэтому можно ожидать, что спектр электронного возбуждения сольватированного спиртом катиона не будет смещаться по отношению к гидратированному. Это и может явиться причиной совпадения видимых полос поглощения иона Cu^{++} в спиртовом и водном растворе, хотя энергия сольватации иона Cu^{++} спиртом (как и для ряда других ионов) меньше энергии гидратации.

Результаты фотохимического исследования, проведенного с целью выяснения природы полученных ультрафиолетовых полос иона Cu^{++} в спиртовых растворах, подтверждают толкование этих полос, как полос фотовосстановления. Вызываемый ими фотохимический эффект аналогичен эффекту в водных растворах: воздействие фотонов вызывает фотовосстановление ионов Cu^{++}, связанное с электронным переносом внутри сольватированного иона. Последний по аналогии с тем, что имеет место при процессах электронного переноса в водных растворах [9], должен привести к образованию неустойчивой системы

$$Cu^{++}, C_2H_5OH \overset{h\nu}{\rightleftarrows} Cu^{+}, C_2H_5OH^{+}.$$

Что касается деталей процесса распада образовавшегося активного комплекса, то наши качественные данные не дают достаточно оснований для постулирования того или иного механизма.

Выражаем глубокую признательность Б. Я. Даину за ценные советы и неизменный интерес к работе.

Выводы

1. Получены и исследованы спектры поглощения перхлората меди в воде, метиловом, этиловом, пропиловом и бутиловом спиртах.

2. Установлено, что ультрафиолетовая полоса поглощения ионов меди, наблюдаемая в спектрах спиртовых растворов перхлората меди, смещена в длинноволновую сторону по сравнению с соответствующей полосой в спектре водного раствора.

3. Установлено, что при облучении спиртового раствора перхлората меди ультрафиолетовым светом происходит фотовосстановление ионов Cu^{++}. В качестве продуктов реакции обнаружены закись меди, уксусный альдегид и водородные ионы.

4. Предварительно сформулированы общие закономерности влияния растворителей на положение спектральных полос фотоокисления и фотовосстановления ионов.

Академия Наук УССР
Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Отдел фотохимии
Киев

Поступила
3.IV.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Я. Даин, Усп. хим., 15, 539, 1946.
2. H. Fromherz u. W. Menschik, Z. Phys. Chem., B. 3, I, 1929.
3. Р. И. Векслер, Журн. аналит. хим., I, 301, 1946.
4. Б. Я. Даин, Изв. АН СССР, сер. физ., 12, 511, 1948
Б. Я. Даин и А. А. Качан, ДАН СССР, 61, 471, 1948.
5. T. M. Sugden, A. D. Walsh a. W. C. Price, Nature, 148, 373, 1941.
6. Т. С. Гликман, Б. Я. Даин, Б. Ф. Куцая, Журн. физ. химии, 22, 906, 1948.
7. E. Lederle, Z. Phys. Chem., B. 10, 121, 1930.
8. А. Н. Теренин, Усп. физ. наук, 17, I, 1937.
9. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, гл. 8, 1947.

О НОВОМ ВИДЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

8. ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ ВОДОРОДА, ХРОМА И ПЕРЕЗАРЯДКЕ ИОНОВ ТИТАНА И ВАНАДИЯ

М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова

В предшествующих работах [1] нам впервые удалось обнаружить резкое тормозящее действие ряда органических добавок к электролиту на разряд Cu^{++}, Bi^{+++} и др. ионов на ртути, связанное с адсорбционными явлениями на электродах. Изучение границ существования устойчивых адсорбционных слоев при помощи измерения электрической емкости двойного слоя [2] позволило обобщить и уточнить высказанное ранее предположение о механизме влияния поверхностно-активных органических соединений на процесс выделения ряда металлов. Тем не менее круг охваченных экспериментальными исследованиями электродных реакций оставался сравнительно ограниченным. Поэтому представляло значительный интерес изучить действие отдельных наиболее эффективных добавок на ряде новых электродных реакций на ртути.

В качестве последних нами были выбраны процессы осаждения хрома из Cr^{+++} и перезарядки ванадия и титана, протекающие в чистых растворах при потенциалах, соответствующих адсорбции молекулярных добавок на Hg, а также разряд водорода.

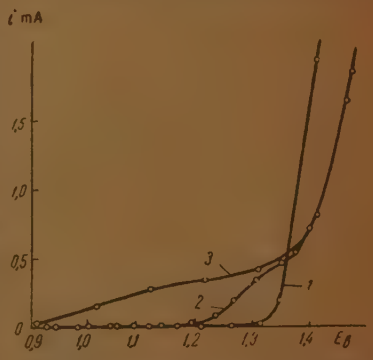


Рис. 1. Влияние добавок на осаждение хрома на ртути. Состав электролита: $Cr_2(SO_4)_3$—0.05*N* H_2SO_4—1,0*N*. Добавки: *1* — камфора насыщ., *2*— эвгенол насыщ., *3*— чистый раствор

В этой серии опытов наибольший интерес представляло изучение влияния добавок на кинетику процессов перезарядки. Прежде всего следует отметить, что они протекают без фазового перехода и, следовательно, торможение их не может быть связано с кристаллизационными процессами, которые, по мнению отдельных авторов, могут наблюдаться как промежуточная стадия в образовании амальгам. Эти реакции дают также возможность изучить действие поверхностно-активных веществ не только на электровосстановление, но и на окисление соответствующих ионов, что позволяет определить верхнюю потенциальную границу тормозящего действия добавок и проверить приложимость наших выводов к анодному процессу. Наконец, нам удалось показать, что перезарядка титана и ванадия ($Ti^{++++}+e \rightleftarrows Ti^{+++}$; $V^{+++}+e \rightleftarrows V^{++}$) сопровождается переходом лишь одного электрона, в отличие от разряда Zn^{++}, Cu^{++}, Bi^{+++} и других многовалентных ионов.

Тормозящее действие добавок на разряд трехвалентного хрома выражено очень резко (табл. 1 и рис. 1), что хорошо согласуется с повышенной величиной потенциала его разряда и небольшим ионным объемом.

Понижение $i_{пр}$ при введении добавок в этом случае колеблется в пределах от 30 до 40 раз в зависимости от их природы, а подъем кривых i/E

Таблица 1

Влияние добавок на осаждение хрома на капающем ртутном электроде

Состав электролита: 0,05 N $Cr_2(SO_4)_3$ и 1,0 N H_2SO_4
Температура комнатная

Чистый раствор		Камфора насыщенная		Эвгенол насыщенный	
$-E$ V	i mA	$-E$ V	i mA	$-E$ V	i mA
0,911	0,030	0,945	$7,10^{-3}$	0,929	$7,8\cdot10^{-3}$
1,018	0,150	1,004	$7,2\cdot10^{-3}$	0,985	$8,6\cdot10^{-3}$
1,114	0,276	1,054	$7,4\cdot10^{-3}$	1,042	$10,9\cdot10^{-3}$
1,213	0,348	1,110	$7,4\cdot10^{-3}$	1,083	$11,1\cdot10^{-3}$
1,308	0,414	1,161	$7,9\cdot10^{-3}$	1,131	$12,7\cdot10^{-3}$
1,402	0,720	1,202	$8,6\cdot10^{-3}$	1,184	0,020
1,478	1,860	1,260	$11,9\cdot10^{-3}$	1,231	0,087
		1,311	0,025	1,262	0,183
		1,347	0,195	1,303	0,345
		1,416	1,950	1,349	0,465
				1,376	0,540
				1,416	0,810
				1,468	1,650

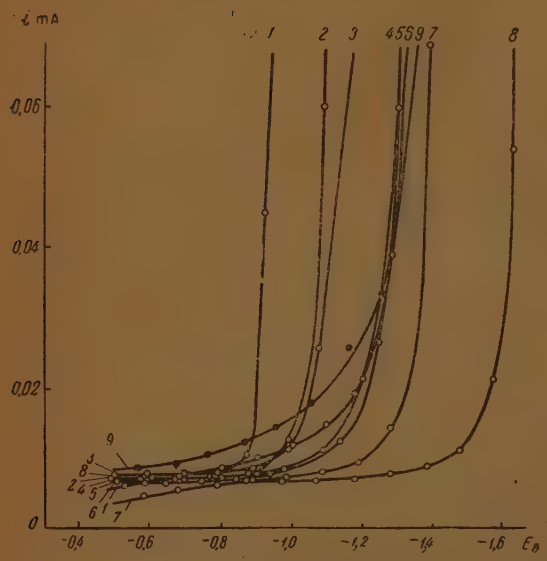


Рис. 2. Влияние добавок на перенапряжение водорода на ртути. Электролит: 1N H_2SO_4. Добавки: *1* — ацетофенон, *2* — β-нафтол, тимол и дифениламин, *3* — дифениламин, *4* — β-нафтол, *5* — эвгенол, *6* — тимол, *7* — камфора, *8* — трибензиламин, *9* — чистый раствор

после адсорбционного предельного тока начинается — с 1,2 (эвгенол) — 1,25 V (камфора). В электролитах с тремя добавками подъем кривой происходит в области —1,0—1,1 V, т. е. вблизи потенциала десорбции для этой системы.

Результаты изучения влияния добавок на перенапряжение водорода представлены на рис. 2. Опыты относятся к электролизу 1 N раствора серной кислоты. В силу высокого значения η_H на ртути измерение поляризационных кривых производилось при сравнительно малых токах с тем, чтобы охватить область потенциалов, соответствующих адсорбции добавок.

В большинстве случаев введение добавок приводит к заметному торможению разряда, продолжающемуся до достижения потенциала катода —1,1—1,2 V. Исключением в этом отношении являются кривые для ацето-

фенона, дифениламина и трех добавок, для которых перегиб кривых начинается значительно раньше, а также кривая трибензиламина, поднимающаяся вверх при значительно более отрицательных потенциалах.

В предшествующем сообщении [2] было показано, что подобный ход кривых для растворов с добавкой ацетофенона связан с начинающимся его восстановлением в кислой среде. Наиболее вероятным объяснением отклонения кривых для растворов с дифениламином является предположение о каталитическом ускорении разряда водорода за счет протекания реакции через восстановление (разряд) дифениламмония. Аналогичное каталитическое действие некоторых органических соединений наблюдалось, например, А. Г. Стромбергом [3]. Характерно, что во всех случаях катодного осаждения металлов из растворов, насыщенных дифениламином, участок кривой i/E, соответствующий значительному разряду водорода, обычно расположен несколько положительнее кривых для чистых растворов.

Значительное расширение области потенциалов, соответствующих тормозящему действию трибензиламина, обусловлено катионным характером адсорбирующихся частиц. Проведенные нами измерения электрокапиллярных кривых показали, что десорбция трибензиламина с ртути в насыщенном 0,1 N растворе H_2SO_4 происходит при $\varphi = -1{,}80$ V.

Таким образом, во всех случаях в области адсорбции добавок происходит значительное торможение разряда ионов водорода.

Параллельно с нашими исследованиями изучение тормозящего действия адсорбционных пленок производилось Гейровским [4]. В опубликованных в 1947 г. работах автор отмечает появление значительной необратимости процессов выделения Pb, Zn и некоторых других металлов под влиянием адсорбции пиридина, высокомолекулярных жирных спиртов и кислот, этилового эфира и фенола. Объяснение тормозящего действия таких пленок Гейровским дается в связи с высказанной им ранее точкой зрения на особенности разряда многовалентных ионов. Согласно взглядам автора разряд многовалентных ионов с выделением металлов вследствие малой вероятности одновременного перехода нескольких электронов на разряжающийся ион происходит в две стадии. Первая из них — перескок одного электрона с образованием иона пониженной валентности, например:

$$Cd^{++} + e^- \rightarrow Cd^+,$$

а вторая представляет собой взаимодействие между двумя или несколькими новыми ионами с образованием атома металла и ионов прежней валентности:

$$Cd^+ + Cd^+ \rightarrow Cd + Cd^{++}.$$

По мнению Гейровского наличие адсорбционной пленки приводит к торможению второго процесса.

Рассматривая в качестве примера подобного механизма разряд цинка, автор пишет:

«Только присоединение или отдача одного электрона происходит прямо на электроде и не тормозится, тогда как перенос двух или более электронов никогда не бывает одновременным, а всегда следует один за другим. Вообразим, например, Zn^{++}-ион, касающийся катода. За короткое время столкновения можно приобрести только один электрон, так как вероятность перенесения одновременно двух электронов, которые сильно отталкиваются один от другого, очень мала. Частички Zn^+ отходят от электрода и имеют тенденцию к диффузии обратно в раствор, так что вероятность второго контакта для приобретения второго электрона мала. Более вероятно взаимодействие между двумя свежеобразованными Zn^+-ионами с передачей заряда:

$$Zn^{+} + Zn^{+} \rightleftarrows Zn + Zn^{++}.$$

Следовательно, вместо прямого приобретения двух электронов при контакте два Zn^{++}-иона должны прикоснуться к электроду, получить каждый по одному электрону и затем, взаимодействуя, дать атом, делая, таким образом, третье столкновение необходимым. Это столкновение ускоряется при тепловом перемешивании и замедляется адсорбированной пленкой, в которой молекулы останавливаются у поверхности, прекращая свое хаотическое движение».

Подобный двухстадийный механизм разряда не имеет определенных экспериментальных доказательств и едва ли отвечает действительности. Нужно также иметь в виду, что в этом случае перенапряжение при разряде трехвалентных металлов должно быть значительно выше, чем для Me^{++}, что противоречит действительности.

Существенным аргументом в пользу теории Гейровского являлось отсутствие торможения разряда ионов Ag^{+} и Tl^{+}, между тем как поляризация при выделении двух- и трехвалентных металлов очень высока. Однако, как мы уже указывали, неэффективность добавок по отношению к этим реакциям могла быть следствием меньших электрических полей обоих ионов вследствие малого заряда и значительных величин их ионных радиусов.

В табл. 2 приведены значения ионных радиусов некоторых ионов, взятые из сводки Б. В. Некрасова [5] по данным Гольдшмидта и Паулинга.

Таблица 2

Ионные радиусы

Ион	$r \cdot 10^{8}$
Cr^{+++}	0,64
Ti^{++++}	0,64
Bi^{+++}	0,74
Zn^{++}	0,83
Ag^{+}	1,13
Tl^{+}	1,49

Из последней видно, что, например, ионный радиус таллия превосходит соответствующие значения для хрома и висмута в 2,3 и 2,0 раза. Несколько меньшее, но все же значительное превышение ионного радиуса наблюдается и для серебра.

Предположение Гейровского легко может быть проверено при рассмотрении действия добавок на процессы перезарядки титана и ванадия.

$$Ti^{++++} + e \rightleftarrows Ti^{+++}$$

$$V^{+++} + e \rightleftarrows V^{++}.$$

По Гейровскому в обоих случаях введение добавок не может привести к увеличению поляризации, поскольку изменение валентности ионов равно единице. При наличии же описанного выше активационного механизма проникновения ионов через адсорбционную пленку должно наблюдаться весьма значительное торможение процесса.

Результаты соответствующих измерений представлены в табл. 3 и на рис. 3 и 4.

Изучение влияния добавок на кинетику перезарядки ванадия производилось как при катодной, так и при анодной поляризации электрода.

Таблица 3

Влияние добавок на перезарядку ванадия

Катодное восстановление ванадия								Анодное окисление ванадия							
V^{+++}—0,1 N; H_2SO_4—1,0 N								$V^{+++}+V^{++}$—0,1 N; H_2SO_4—1,0 N				$V^{+++}+V^{++}$—0,1 N; H_2SO_4—1,0 N			
Чистый раствор		β нафтол, тимол, дифениламин—насыщ.		Камфора насыщ.		Эвгенол насыщ.		Чистый раствор		β-нафтол, тимол, и дифениламин насыщ.		Чистый раствор		β-нафтол, тимол и дифениламин насыщ.	
$-E_V$	i_{mA}	$-E_V$	i_{mA}	$-E_V$	i_{mA}	$-E_V$	i_{mA}	$-E_V$	i_{mA}	$-E_V$	i_{mA}	$+E_V$	i_{mA}	$+E_V$	i_{mA}
0,450	0,003	0,442	0,0004	0,496	0,001	0,445	0,002	0,524	0,003	0,517	0,0004	−0,505	0,018	−0,516	0,0004
0,481	0,036	0 559	0,0004	0,609	0,001	0,551	0,002	0,569	0,060	0,638	0,0006	−0,435	0,120	−0,389	0,0006
0,501	0,111	0,675	0,0007	0,710	0,002	0,655	0,003	0,623	0,144	0,736	0,0008	−0,364	0,264	−0,290	0,0086
0,551	0,21	0,756	0,0012	0,801	0,009	0,754	0 003	0,702	0,333	0,836	0,0020	−0,284	0,387	−0,216	0,024
0,616	0,49	0,840	0,0039	0,888	0,032	0,856	0,004	0,803	0,570	0,894	0,0053	−0,186	0,420	−0,210	0,033
0,694	0,87	0,893	0,013	0,962	0,117	0,953	0,026	0,898	0,660	0,937	0,014	−0,097	0,420	−0,152	0,09
0,752	1,02	0,957	0,060	1,042	0,30	0,991	0,12	1,023	0,669	0,970	0,035	+0,006	0,420	−0,071	0,15
0,845	1,12	1,003	0,237	1,121	0,60	1,031	0,57	1,132	0,684	1,002	0,06	+0,115	0,420	+0,027	0,29
0,951	1,14	1,061	0,630	1,202	0,93	1,111	0,90	1,240	0,693	1,037	0,15	+0,213	0,423	+0,094	0,39
1,052	1,15	1,117	1,020	1,302	1,14	1,295	1,20	1,321	0,75	1,094	0,33	+0,304	0,453	+0,208	0,42
1,143	1,16	1,211	1,650	1,391	1,63	1,378	1,50	1,422	0,90	1,189	0,75	+0,388	0,600	+0,384	0,69
1,245	1,17							1,497	1,50	1,258	1,47	+0,481	0,93	+0,467	1,02
1,346	1,26											+0,521	1,83	+0,513	1,98
1,439	1,59														

В левой части рис. 3 изображены кривые i/E для восстановления трехвалентного ванадия. Для чистого раствора зависимость силы тока от потенциала соответствует нормальной полярографической волне с диффузионным предельным током в 1,15 mA (0,1 N раствор). Введение же камфоры, эвгенола и 3 добавок приводит к появлению очень низкого адсорбционного предельного тока со сдвигом потенциала с —0,4 до —0,9 Vс последующим резким подъемом кривой.

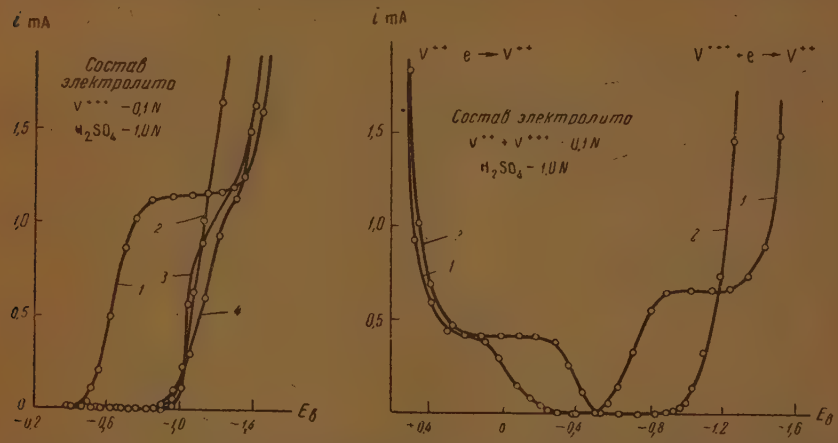


Рис. 3. Влияние поверхностно-активных веществ на перезарядку ванадия на капающем электроде. График слева: состав электролита V^{+++}—0,1N, H_2SO_4—1,0N. *1*— чистый раствор, *2*— насыщ. β-нафтолом, тимолом и дифениламином, *3*— насыщен эвгенолом, *4*—насыщен камфорой. График справа: состав электролита V^{++} + V^{+++}—0,1N, H_2SO_4—1,0N. *1*—чистый раствор, *2*— раствор насыщен. β-нафтолом, тимолом и дифениламином

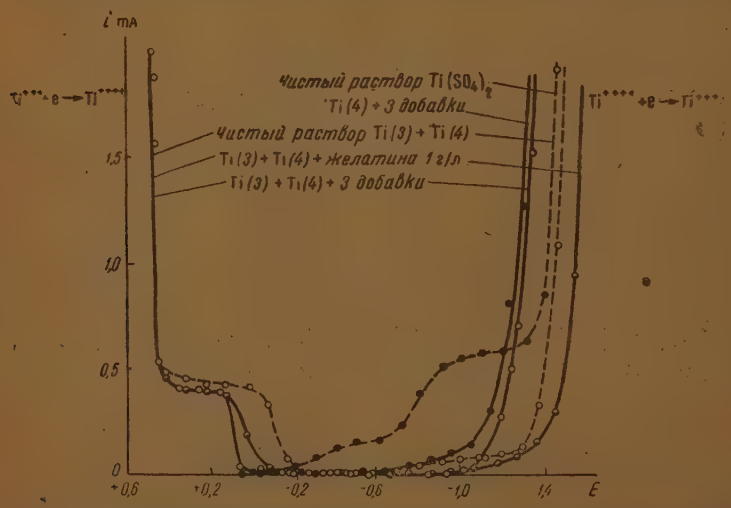


Рис. 4. Исследование перезарядки титана на ртути. Состав раствора сульфата титана —0,1N, H_2SO_4—1,0 м/л. Добавки: β-нафтол, тимол и дифениламин (насыщ.)

Еще более характерные результаты были получены при изучении перезарядки в растворах смеси V^{+++} и V^{++}. В этих опытах было показано, что торможение электродного процесса происходит не только при катодном восстановлении трехвалентного ванадия, но и при анодном окислении V^{++}.

Торможение процесса в этом случае, повидимому, связано с проникновением через адсорбционную пленку катиона V^{++}*.

Характерно, что торможение анодного процесса заканчивается с достижением потенциала $E = +0,1$ V, что соответствует началу десорбции добавок в области положительного заряда поверхности ртути.

Как это следует из рис. 4, аналогичные результаты нами получены и при изучении влияния добавок на перезарядку ионов титана.

В обоих случаях во всей области потенциалов, соответствующих адсорбции добавок, происходит резкое торможение электродных процессов. Таким образом, предположение Гейровского о том, что тормозящее действие адсорбционных пленок ограничивается кругом электродных реакций второго и более высоких порядков, не отвечает действительности. Последнее связано с ошибочностью его исходной предпосылки о механизме разряда многовалентных ионов.

Выводы

1. Изучено влияние добавок к электролиту различных поверхностно-активных веществ на поляризацию при разряде Cr^{+++}, H^{+} и перезарядке ионов титана и ванадия.

2. Осаждение хрома резко затормаживается многими органическими добавками.

Введение исследуемых добавок отражается также на кинетике выделения водорода, разряд ионов которого в их присутствии происходит при более отрицательных потенциалах. Как и в случае осаждения металлов, торможение процесса заканчивается при $E = -1,1 - 1,2$ V.

3. Обнаружено резкое тормозящее действие добавок на реакции перезарядки ванадия и титана:

$$V^{+++} + e \rightleftarrows V^{++}$$
$$Ti^{++++} + e \rightleftarrows Ti^{+++},$$

охватывающее не только катодную, но и анодную поляризацию электрода. Наблюдаемый в последнем случае эффект продолжается до достижения $E = +0,1$ V, что соответствует потенциалу начала десорбции добавок в области положительного заряда поверхности.

4. Приведенные данные по изучению процессов, сопровождающихся переходом одного электрона, указывают на ошибочность заключения Гейровского о том, что увеличение поляризации под влиянием адсорбции поверхностно-активных веществ ограничивается кругом реакций второго и более высоких порядков и связано с особым механизмом разряда многовалентных ионов.

Химико-технологический институт
им. Ф. Э. Дзержинского
Днепропетровск

Поступила
21.IV.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Лошкарев, В. И. Сотникова и А. А. Крюкова, Журн. физ. хим., 21, 219, 1947; М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова, Журн. физ. хим., 22, 805, 1948; М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова, ДАН СССР, 62, 97, 1948.
2. М. А. Лошкарев, А. К. Кривцов и А. А. Крюкова, Журн. физ. хим., 23, 221, 1949.
3. А. Г. Стромберг, Журн. физ. хим., 20, 409, 1946.
4. J. Heyrovsky, G. Sorm a. J. Forejt, Collection, 12, 11, 1947.
5. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, т. II, Госхимиздат, 1945.

* Подобного явления мы не наблюдаем при анодном растворении металлов, так как адсорбционная пленка в местах растворения кристаллов нарушается самим ходом процесса. Величины поляризации в этом случае сравнительно незначительны, а кривая i/E не имеет характерного перегиба.

РАВНОВЕСНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ МАГНИЯ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СИСТЕМАХ $MgCl_2$ — KCl И $MgCl_2$ — NaCl

Б. Ф. Марков

При выяснении вопроса о том, существуют ли в расплавленных смесях $MgCl_2$ — KCl и $MgCl_2$ — NaCl комплексные соединения, следует прежде всего рассмотреть уже изученные их физико-химические свойства.

Согласно некоторым авторам, охлаждение расплава двойной системы KCl — $MgCl_2$ приводит к выкристаллизации соединений, состава $KCl.MgCl_2$ и $(KCl)_2.MgCl_2$, при этом последним на кривой плавкости соответствуют максимумы [1].

По данным других исследователей [2], второе соединение не возникает; в системе NaCl — $MgCl_2$ на кривой плавкости отсутствуют экстремальные точки. Все же по вторичным остановкам на кривых и по данным кристалло-оптического анализа выводится, что образуются определенные соединения, например, $NaCl.MgCl_2$ [1] или $NaCl(MgCl_2)_2$ и $(NaCl)_2.MgCl_2$ [2].

Для первой системы изотерма электропроводности имеет весьма своеобразный вид [3]: в интервале составов от 30 до 80 мол.% $MgCl_2$ электропроводность почти не изменяется; далее она резко растет, приближаясь к значению для индивидуального KCl. При более детальном исследовании электропроводности обнаружено [4], что при составе, соответствующем соединению $(KCl)_2.MgCl_2$, изотерма электропроводности претерпевает изгиб вниз. Электропроводность расплавов $MgCl_2$ с NaCl плавно изменяется от индивидуального $MgCl_2$ к NaCl, не давая при этом особых точек или областей [3].

По измерениям Берецблита [5] изотермы вязкости для этих систем имеют изломы при 50 мол.% $MgCl_2$.

Наиболее убедительно подтверждается существование в расплаве соединения $(KCl)_2 \cdot MgCl_2$ работами Карпачева и Стромберга [6] по вязкости: против 33 мол.% изотермы вязкости претерпевают резкий скачок вверх.

Мановец и Лундина [7] объясняют точку перегиба на кривой удельного веса при 50 мол.% $MgCl_2$ наличием в расплаве соединения $KCl \cdot MgCl_2$.

Для обеих систем характерно следующее: при прибавлении к $MgCl_2$ другого компонента (KCl или NaCl) с меньшим удельным весом вначале удельный вес двойного сплава растет, таким образом, при этом происходит уплотнение как следствие взаимодействия между компонентами.

Изотермы упругости пара двойной системы KCl — $MgCl_2$, определенные Нарышкиным [8], имеют максимум в области 20—40 мол.% $MgCl_2$, который сглаживается при повышении температуры. При исследовании анодного эффекта на угле в системе KCl — $MgCl_2$ Щербаковым и Юмановой [9] было установлено, что критическая плотность тока при анодном эффекте при составе 50 и 33,3 мол.% $MgCl_2$ имеет резкий максимум. Баймаков с сотрудниками [10] сравнительно недавно определили числа переноса магния в системе KCl — $MgCl_2$. По их измерениям в карналите число переноса магния равно + 0,14. В электролитах с меньшим содержанием $MgCl_2$ число переноса магния равно нулю. Вполне очевидно, что обнаруживаемые термическим анализом соединения $KCl.MgCl_2$ и $(KCl)_2.MgCl_2$ в том или ином виде также присутствуют в расплаве. При повышении температуры эти соединения распадаются, и строение расплава упрощается. В системе NaCl — $MgCl_2$ явление комплексообразования проявляется в заметно меньшей степени, что может быть связано с индивидуальными особенностями KCl и NaCl (например, разница в ионных радиусах).

Ранее [11] при изучении напряжения поляризации в системе KCl — $MgCl_2$ было обращено внимание на резкий рост последней при обеднении электролита хлористым магнием. Предположительно можно было утверждать, что это возрастание связано с изменением равновесного потенциала магниевого электрода и, следовательно, с изменением активной концентрации ионов магния, но в литературе не имеется данных по активности $MgCl_2$ в расплавах.

Настоящее исследование предпринято с целью получения этих данных и выяснения относящихся сюда вопросов:

1. Соотношение между активностью и концентрацией $MgCl_2$.
2. Обязано ли возрастание напряжения поляризации в расплавленной

системе $KCl - MgCl_2$ только изменению равновесного потенциала магниевого электрода?

3. Об энергии взаимодействия между этими солями в расплаве.

Активность соли, как известно, может быть определена электрохимически по э. д. с. синтетических цепей со смешанными электролитами или по э. д. с. концентрационных цепей; в последнем случае на величине э. д. с. отражается неопределенный жидкостный или диффузионный потенциал*. Мы работали с концентрационными цепями.

Недавно Плетенев и Розов [12] измерением э.д.с концентрационных элементов показали, что в тех случаях, когда исследуемая соль не образует соединений с солями, использованными в качестве среды, наблюдается линейная зависимость между э.д.с и $\lg \frac{1}{N}$ (N — молярная дробь).

Для солей, образующих соединения, эта зависимость не выражается прямой линией. Обширные исследования по определению активности солей в расплавах и других термодинамических свойств проведены Зальстромом и Гильдебрандом с сотрудниками [13]. Не вдаваясь в подробный разбор работ этих исследователей, отметим, однако, некоторые моменты, имеющие отношение к нашей работе.

1. Изменение активности $PbCl_2$ при разбавлении KCl может быть объяснено только при допущении, что комплексы KPb_2Cl_5, K_2PbCl_4, K_4PbCl_6, которые выделены в твердом виде, также существуют, частично ионизированные в расплаве [14].

2. Уравнение $\overline{F}_1 - \overline{F}_1^i = в N_2^2$ вполне оправдывается на расплавленных смесях $AgBr$ со щелочными бромидами. В этом уравнении F_1 — парциальная молярная свободная энергия первого компонента в реальном растворе; $\overline{F}_1^i$ — то же в идеальном; N_2 — молярная дробь второго компонента. Этому уравнению идентично выражение $RT\ln f = bN_2^2$, где f — коэффициент активности первого компонента [15]. Согласно определению упомянутых исследователей левая часть уравнения есть энергия переноса соли из идеального раствора в реальный той же концентрации. Коэффициент b характеризует взаимодействие первого компонента со вторым.

Сосуд, в котором составлялись концентрационные цепи, изображен на рис. 1.

Оба колена сосуда заполнялись электролитом с различным содержанием хлористого магния. Контакт между электролитами осуществлялся через диафрагму, состоящую из мелкораздробленного фарфора. При наличии диафрагмы и при равных уровнях электролита в обоих коленах перемешивание расплавов полностью исключалось. В ряде опытов наблюдался разрыв цепи на диафрагме. В таких случаях контакт восстанавливался наложением переменного тока. Магниевые электроды, как они представлены на рисунке, употреблялись при измерениях только в системе $NaCl - MgCl_2$, где максимальная температура в опытах не превышала точки плавления магния. Когда температура превышала 650°, электроды выступали из защитных чехлов только на 4—6 мм. При расплавлении металл в виде шарика удерживался поверхностными силами. Продажный металл расплавлялся под флюсом (расплавленный карналит с добавкой CaF_2), тщательно перемешивался и выдерживался некоторое время при повышенной температуре. Затем, температура снижалась, флюс удалялся, а металл засасывался в нагретые трубки из тугоплавкого стекла. Трубки этого же диаметра служили чехлами для отлитых электродов. Исходные соли KCl, $NaCl$ и $MgCl_2\ 6\ H_2O$ были марки «х. ч.»

---

* Если бы мы имели несомненные доказательства о незначительной величине диффузионного потенциала в расплавах, то рассчитываемая из э.д.с. концентрационных цепей активность относилась бы не к соли, а к иону, определяющему потенциал.

Хлористый калий и натрий до употребления расплавлялись в фарфоровых стаканах и по охлаждении хранились в склянках с притертыми пробками. Этим путем соли полностью освобождались от следов влаги. Безводный хлористый магний готовился через аммониевый карналит по обычному способу, много раз описанному в литературе.

По предварительным опытам мы установили, что если применять в одном из полуэлементов чистый хлористый магний и проводить измерения при температурах выше 720° С, наблюдаются сильные колебания э. д. с. во времени и связанная с этим неудовлетворительная воспроизводимость. Поэтому мы избрали некоторый обходный путь. Приготовили заранее, в достаточном для всех опытов количестве, расплавы эвтектического состава (55,5 мол. % $MgCl_2$+44,5 мол. % KCl и 44 мол. % $MgCl_2$+56 мол. % NaCl). Затем возможно тщательнее измерили при температуре 710—740° э.д.с. элементов: Mg эвтектический расплав/$MgCl_2$/Mg и их значения экстраполировали на температуру 650°*.

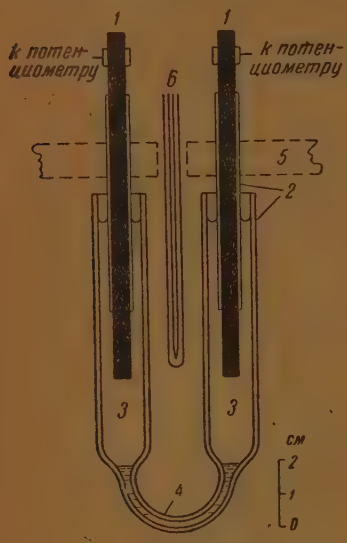


Рис. 1. *1* — магниевые электроды; *2* — трубки из стекла Пирекс; *3* — электролит; *4* — диафрагма; *5* — крышка печи, *6* — Pt — PtRh термопара

Во всех последующих опытах концентрационные элементы состояли из эвтектического расплава в одном полуэлементе и расплава с определенным содержанием $MgCl_2$ — в другом.

В последующих таблицах э. д. с. элементов $Mg/N_1\,MgCl_2+N_2KCl \parallel MgCl_2/Mg$ при 650° были получены суммированием э. д. с. двух элементов:

Mg|эвтектич. расплав $\parallel N_1MgCl_2 + N_2KCl$ (NaCl)/Mg при 650° и

Mg|эвтектич. расплав $\parallel MgCl_2$|Mg при 650° (экст.).

При температурах 720—750° С вполне воспроизводимые значения э. д. с. могут быть получены только в присутствии инертной атмосферы над расплавом (аргон).

При температуре 600—650° и в присутствии воздуха колебания э. д. с. незначительны ($\pm$1—2 mV) и воспроизводимость удовлетворительная. Опыты проводились в следующей последовательности. В двух небольших фарфоровых стаканах при одновременном пропускании сухого хлористого водорода расплавлялись соответствующие соли. В одном — примерная навеска солей эвтектического состава, в другом — определенная навеска солей эвтектического состава плюс определенное количество KCl (или NaCl) или $MgCl_2$ с тем расчетом, чтобы получился расплав заданного состава. Затем в течение получаса через расплавы пропускался сухой хлористый водород. Хлористый водород был получен действием крепкой серной кислоты на химически чистый хлористый аммоний. Для осушки его пропускали через склянку с серной кислотой и колонку, наполненную

* В виду некоторого колебания э.д.с. во времени при температуре 710—740° С экстраполяция носит приближенный характер. Точность ее мы оцениваем в $\pm$ 5 mV. Однако общий характер кривой э. д. с. при 650° мало зависит от величины э. д. с. второй цепи, использованной для пересчета.

Таблица 1

Зависимость э.д.с. (mV) элемента $Mg \mid N_1\ MgCl_2 + KCl \parallel MgCl_2 \mid Mg$ от температуры (t) и концентрации хлористого магния

Молек. дробь $MgCl_2(N_1)$	0,25		0,30		0,333		0,35		0,42		0,50		0,555		0,60		0,65	
	t	mV	t	mV	t	mV	t	mV	t	mV	t	mV	t	mV	t	mV	t	mV
	632	442	649	380	622	336	660	320	626	251	624	178	650	126*	630	106	617	88
	637	443	654	381	626	337	662	313	642	256	637	181	717	141	645	103	627	87
	641	443	661	381	630	339	674	311	649	256	642	182	720	141	646	102	633	85
	647	443	666	382	635	338	676	315	652	255	645	182	722	142	648	102	637	85
	651	446	671	380	639	339	687	320	660	256	650	182	725	142	654	98	642	84
	655	446	676	378	642	340	698	324	665	257	656	184			655	97	650	83
	662	442	687	383	645	339	707	322	670	255	659	184			662	95	654	83
	670	446			649	340			675	258	666	184			670	98	660	83
	672	446			653	341					670	182					664	83
	677	445			655	341												
					658	340												

* экстраполяция

Таблица 2

Активность (a) хлористого магния в расплавленной системе $KCl - MgCl_2$ при 650°

Молек. дробь $MgCl_2$ (N_1)	0,25	0,30	0,333	0,35	0,42	0,50	0,555	0,60	0,65	1,00
a_1	0,000014	0,000069	0,00019	0,00032	0,0016	0,0102	0,044	0,081	0,1236	1,00
$a_1 N_1$	0,000056	0,00023	0,00057	0,00093	0,0036	0,0204	0,084	0,137	0,1977	1,00

Таблица 4

Активность (a) хлористого магния в расплавленной системе $NaCl - MgCl_2$ при 650°

Молек. дробь $MgCl_2$ (N_1)	0,3	0,33	0,38	0,40	0,44	0,50	0,55	0,65	1,00
a_1	0,0014	0,0025	0,0050	0,0083	0,0156	0,0325	0,0658	0,1760	1,00
$a_1 N_1$	0,0046	0,0075	0,0135	0,0207	0,0359	0,0650	0,1250	0,2816	1,00

Таблица 3

Зависимость э. д. с (mV) элемента $Mg \mid N_1MgCl_2 + NaCl \mid\mid MgCl_2 \mid Mg$ от температуры (t) и концентрации хлористого магния

Молек. дробь $MgCl_2$ (N_1)	0,30		0,33		0,38		0,40		0,44		0,50		0,55		0,65	
	t	mV	t	mV	t	mV	t	mV	t	mV	t	mV	t	mV	t	mV
	615	260	605	235	620	211	620	191	650	165*	602	137	603	109	618	70
	617	260	608	235	623	211	624	190	712	178	605	137	606	109	623	70
	619	261	615	236	626	211	627	190	714	177	608	136	610	109	627	71
	621	261	620	235	630	210	630	190	721	182	614	136	617	108	632	70
	624	263	623	236	634	210	633	191	725	183	618	136	622	108	633	69
	636	262	628	239	638	210	638	190	730	181	623	136	624	108	637	70
	640	263	630	239	640	210	643	190	736	185	627	137	630	108	643	69
	642	263	635	237	642	210	645	190			633	137	634	108	646	69
	645	262	639	237	646	210	648	190			639	137	638	108	648	69
	646	262	642	237	648	210	650	190			644	138	644	109	653	69
	650	261	644	237	650	210					651	136	650	108		
			650	238							652	136				

* экстраполяция

стеклянной ватой и фосфорным ангидридом. Расплавы не анализировались на содержание $MgCl_2$, так как при таком способе приготовления электролита отклонение от заданного по расчету состава не превышают одного процента.

По окончании пропускания хлористого водорода в расплавы вводились кусочки магния. Интенсивно размешивая электролит тонкой фарфоровой трубкой, заставляли металл разделяться на большое число мелких шариков. Оставшаяся в электролите вода разлагалась взаимодействием с металлом. Опасаться при этом образования металлического тумана нет оснований, так как по нашим опытам магний практически не растворяется в этих электролитах. После этого расплавы несколько охлаждались и выливались в сосуд-ячейку, заранее приготовленную и разогретую. Затем в расплав погружались электроды и термопара устанавливалась так, как показано на рис. 1. Температура печки увеличивалась достаточно медленно, например от 600 до 650° в течение получаса. Э. д. с., измеренные при подъеме температуры, близко совпадали с значениями, полученными при спаде температуры. Э. д. с. измерялись потенциометром Линца и Норсрупа. Температура печи определялась платино-платинородиевой термопарой, армированной в кварцевый чехол.

Термопара градуировалась по металлам и солям и ее э. д. с. совпадала с э. д. с., которая рассчитывается по формуле для этого типа термопар.

Система KCl — $MgCl_2$

Э. д. с. концентрационных цепей при разных температурах и молекулярной дроби (N_1) $MgCl_2$ объединены в табл. 1 и представлены графически на рис. 2.

Э.д.с. при 650° определены на основе данных рис. 2; их величины в функции молекулярной дроби $MgCl_2$ нанесены на рис. 3 (кривая *I*). По формуле э. д. с. $= -\frac{RT}{2F} \ln a$ рассчитаны активности и коэффициент активности $MgCl_2$* (см. табл. 2 и кривые *II* и *III* рис. 3).

Рассматривая табл. 2 и рис. 3, необходимо отметить следующее.

1. Обеднение электролита хлористым магнием приводит к резкому увеличению э. д. с.

2. В электролите, содержащем 66 мол. % $MgCl_2$, активность $MgCl_2$ равна 0,124. Если считать, что половина $MgCl_2$ связана с KCl в комплекс, то активная концентрация должна быть равна 0,33, в то время как вычисленная равна 0,124. Это несоответствие легко объясняется, если допустить что в расплаве также образуются соединения вида $KCl\ (MgCl_2)_2$.

3. Активность $MgCl_2$ в электролите с 50 мол. % $MgCl_2$ примерно в 50 раз меньше концентрации. Таким образом, только 2% всего $MgCl_2$ находится в форме, эквивалентной индивидуальному $MgCl_2$.

4. Активность $MgCl_2$ в электролите с 33 мол % $MgCl_2$ составляет 0,06% концентрации. Величину 0,0006 можно рассматривать как степень термической диссоциации (но не ионизации)** соединения $(KCl)_2 \cdot MgCl_2$ на составляющие соли (соответственно для $KCl\ MgCl_2 \cdot 0{,}02$).

5. При избытке KCl упомянутое соединение еще более устойчиво: степень термической диссоциации дополнительно уменьшается в десятки раз.

Можно полагать, что указанные соединения диссоциируют, например, по следующей схеме:

---

* Заметим, что дело идет не о термодинамической активности. Если считать диффузионный потенциал равным нулю, то мы вправе говорить об активности магнийиона.

** Ионизация комплексов здесь скорее всего 100%, если KCl в расплаве считать полностью распавшимся на ионы.

I. Индивидуальный $MgCl_2$

$$MgCl_2 \rightleftarrows MgCl^+ + Cl^-$$
$$MgCl^+ \rightleftarrows Mg^{++} + Cl^-.$$

Последнее равновесие сильно сдвинуто влево.

II. $MgCl_2.KCl$

$$KMgCl_3 \rightleftarrows MgCl_3^- + K^+$$
$$MgCl_3^- \rightleftarrows MgCl_2 + Cl^-$$

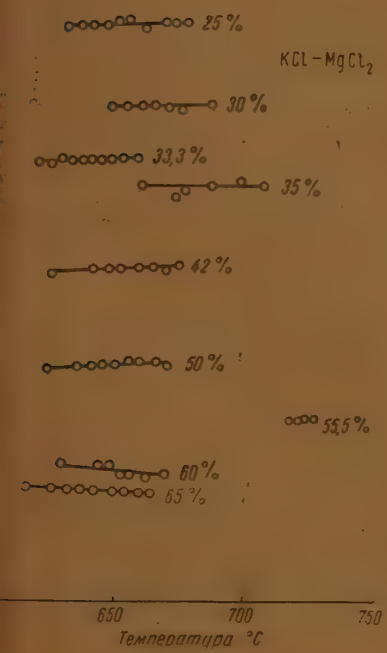


Рис. 2. Зависимость э.д.с. элемента Mg/N_1 $MgCl_2 + KCl \parallel MgCl_2/Mg$ от температуры при различном содержании $MgCl_2$ (цифры при кривых)

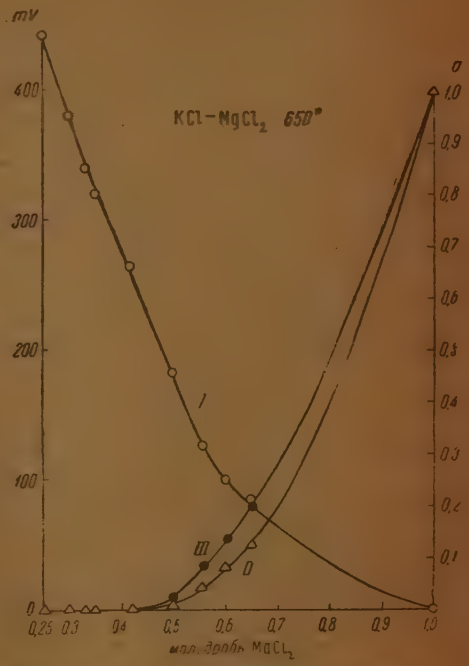


Рис. 3. Кривая *I* — Зависимость э.д.с. элемента $Mg/N_1MgCl_2 + KCl \parallel MgCl_2/Mg$ при 650° от молекулярной дроби $MgCl_2$; кривая *II* — активность $MgCl_2$; кривая *III* — коэффициент активности $MgCl_2$

и последующая диссоциация $MgCl_2$.

III. $MgCl_2.2KCl$

$$K_2MgCl_4 \rightleftarrows MgCl_4^{=} + 2K^+$$
$$MgCl_4^{=} \rightleftarrows MgCl_3^- + Cl^-$$
$$MgCl_3^- \rightleftarrows MgCl_2 + Cl^-$$

и последующая диссоциация $MgCl_2$ *.

* Ранее при описании различных физико-химических свойств этих систем рядом авторов были предложены сходные схемы распада этих соединений.

Система $NaCl - MgCl_2$

Э. д. с. концентрационных цепей при различных температурах и молекулярной дроби $MgCl_2$ объединены в табл. 3 и представлены графически на рис. 4. Э. д. с. при 650° определены по рис. 4; их величины в функции молекулярной дроби $MgCl_2$ нанесены на рис. 5 (кривая *I*).

По той же формуле, что и для $KCl - MgCl_2$, рассчитаны активности и коэффициенты

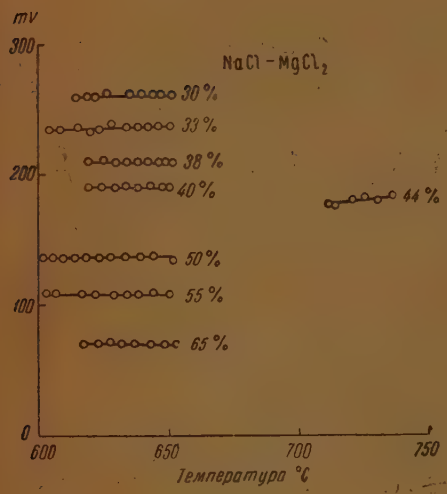


Рис. 4. Зависимость э.д.с. элемента $Mg/N_1MgCl_2 + NaCl \parallel MgCl_2/Mg$ от температуры при различном содержании $MgCl_2$ (цифры при кривых)

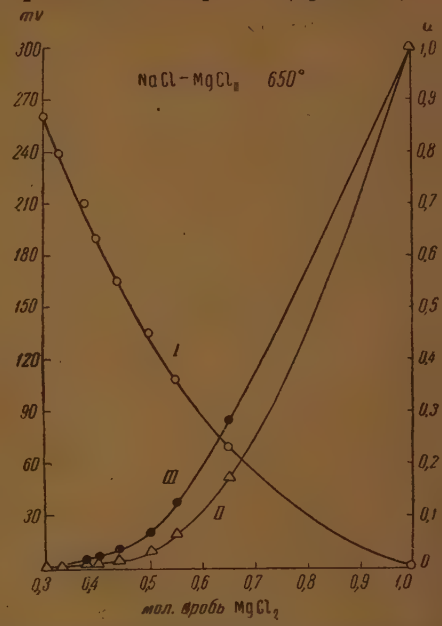


Рис. 5. Кривая *I* — зависимость э.д.с. концентрационного элемента $Mg/N_1MgCl_2 + NaCl \parallel MgCl_2/Mg$ от молекулярной дроби $MgCl_2$ при 650°; кривая *II* — активность MgC_2; кривая *III* — коэффициент активности $MgCl_2$

активности $MgCl_2$ (см. табл. 4 и кривые *II* и *III* рис. 5).

В этой системе явление комплексообразования выражено слабее, чем в предыдущей. Так, например, активная концентрация $MgCl_2$ в натриевом карналите в три раза больше, чем в калиевом. Закономерности в изменении свойств, подмеченные в предыдущей системе, здесь повторяются.

Напряжение поляризации и равновесный потенциал

Интересно сопоставить изменение ранее измеренного напряжения поляризации в системе $KCl - MgCl_2$ с изменением равновесного потенциала магния в этой же системе. Если при обеднении электролита хлористым магнием потенциал хлорного электрода (анода) остается неизменным, то кривые, выражающие эти зависимости, должны совпадать. Однако это не наблюдалось.

Рис. 6 показывает, что равновесный потенциал изменяется сильнее, чем напряжение поляризации*. Из изложенного ниже очевидно, что это несоответствие возникает вследствие изменения потенциала хлорного электрода (изменение активности ионов хлора).

* Поляризационная кривая *II* рис. 6 относится к 700° С и взята из ранее опубликованной работы [11].

Изменение э. д. с. поляризации может быть представлено следующим образом:

$$P - P_0 = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{Cl_2}}{P_{Cl_2,o}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl^-}}{a_{Cl^-,o}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{Me,o}}{P_{Me}} +$$

$$+ \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Me^{++}}}{a_{Me^{++},o}} + (\eta_a - \eta_{a,o}) - (\eta_к - \eta_{к,o})$$

Значок о относится к индивидуальному $MgCl_2$. Здесь P_{Cl_2} и P_{Me} означают электролитические упругости растворения хлора и металла; η_a и $\eta_к$ — анодная и катодная поляризации.

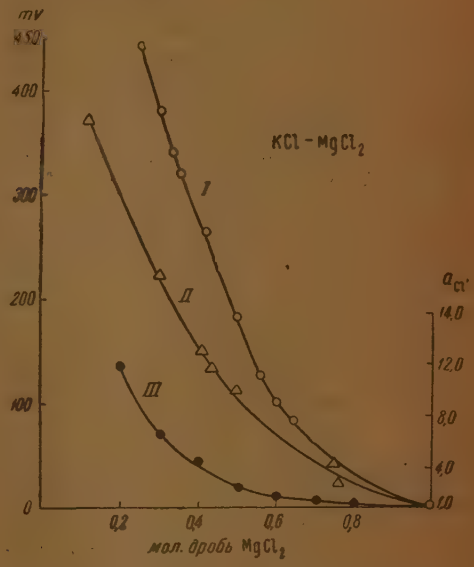


Рис. 6. Кривая *I* — э.д.с. концентрационного элемента $Mg/N_1MgCl_2 + KCl \parallel MgCl_2/Mg$ в зависимости от молекулярной дроби $MgCl_2$ при 650°; кривая *II* — изменение обратной э.д.с. поляризации при 700° С и при анодной плотности тока 0,4А/см²; кривая *III* — изменение активности иона хлора (a_{Cl^-})

Вполне очевидно, что $P_{Cl_2} = P_{Cl_2,o}$ и $P_{Me} = P_{Me,o}$ и далее, при $D_A = \text{const}$ можно принять $\eta_a \approx \eta_{a,o}$.

Для этой системы установлено экспериментально отсутствие катодной поляризации, следовательно, $\eta_к = \eta_{ко} = 0$ и после упрощения имеем:

$$P - P_0 = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl'}}{a_{Cl',o}} + \frac{-RT}{FB} \ln \frac{a_{Me^{++}}}{a_{Me^{++},o}}.$$

Величина $\frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Me^{++}}}{a_{Me^{++},o}}$ есть разность равновесных потенциалов магния $E - E_0$.

Таким образом, $(E - E_0) - (P - P_0) = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl'}}{a_{Cl',o}}$. При измерении э. д. с. концентрационных цепей также замеряется диффузионный потенциал ($\pm \pi$).

С учетом диффузионного потенциала окончательно будем иметь:

$$(E - E_0) - (P - P_0) = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl'}}{a_{Cl',o}} \pm \pi.$$

Если пренебречь диффузионным потенциалом *, то по изменению потенциала хлорного электрода можно рассчитать относительную активность ионов хлора.

В табл. 5 (соответственно кривая *III* на рис. 6) помещены вычисленные величины относительных активностей ионов хлора.

Таблица 5

Активность (a) ионов хлора в расплавленной системе $KCl—MgCl_2$ при 700°C

Мол. дробь $MgCl_2$	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	1,00
$(E-E_0)-(P-P_0)$ в V	0,205	0,155	0,125	0,075	0,055	0,035	0,018	0,000
a_{Cl^-}	12,00	6,54	4,55	2,48	1,95	1,53	1,24	1,00

Увеличение активной концентации ионов хлора при обеднении электролита хлористым магнием согласуется с приведенной выше схемой диссоциации соединений.

Энергия взаимодействия между $MgCl_2$ и KCl (NaCl) в расплавах

Величина, пропорциональная энергии взаимодействия между двумя веществами в растворе, может быть найдена по уравнению молярного термодинамического потенциала, выведенному Ван-Лааром [16]

$$\mu_1 = (\mu_1)_0 + \frac{\alpha_1 N_2^2}{(1+rN_2)^2} + RT \ln N_1,$$

r связано с молекулярными объемами первого и второго компонентов (b_1 и b_2) следующим образом:

$$r = \frac{b_2 - b_1}{b_1}.$$

Коэффициент α_1, характеризуя это взаимодействие, равен свободной энергии переноса вещества из раствора бесконечно малой концентрации ($N_2 = 1$), подчиняющегося предельным законам, в реальный раствор той же концентрации. Для нахождения значения $RT \ln f^\infty$ можно исходить не из уравнения Ван-Лаара, а использовать следующий эмпирический путь: в уравнении $RT \ln f = \varphi(N_2)$ подобрать такую функциональную зависимость $RT \ln f$ от N_2, чтобы экспериментальные точки расположились на прямой; тангенс угла наклона этой прямой дает $RT \ln f^\infty$.

По уравнению термодинамического потенциала в виде

$$\mu_1 = (\mu_1)_0 + \alpha_1 N_2^2 + RT \ln N_1$$

(при пренебрежении разностью молекулярных объемов солей) П. Дроссбах [17] рассчитывал α_1 для некоторых пар солей в расплавах; разность $\mu_1 - (\mu_1)_0$ была определена по разности напряжений поляризаций смеси солей и индивидуальной соли.

Для смесей бромистого серебра с щелочными бромидами Гильдебранд и Зальстром [15] по аналогичному уравнению нашли графически α_1.

* При таком допущении о непостоянстве активной концентрации хлорионов в этой системе можно говорить только условно.

В табл. 6 помещены значения α_1 для разных двойных смесей.

Таблица 6

Двойная смесь	α_1 в кал.	Исследователь
$MgCl_2 + NaCl$	—13000	Б. Ф. Марков
$MgCl_2 + KCl$	—25000	
$AgBr + LiBr$	+ 1880	Гильдебранд и Зальстром
$AgBr + NaBr$	+ 1050	
$AgBr + KBr$	— 1480	
$AgBr + RbBr$	— 2580	
$PbCl_2 + NaCl$	— 3000	Дроссбах
$PbCl_2 + KCl$	— 4000	
$ZnCl_2 + NaCl$	— 7000	
$CdCl_2 + KCl$	—11000	
$MgCl_2 + KCl$	—17500	

Для первых двух смесей величины α_1 вычислены нами по данным э. д. с. при учете молекулярных объемов солей.

На рис. 7 представлена зависимость $RT \ln f$ в кал от $\frac{N_2^2}{(1 + rN_2)^2}$. α_1 — найдена из наклона прямых.

Среди всех двойных смесей, смесь $MgCl_2$ с KCl и NaCl имеет наибольшее α_1.

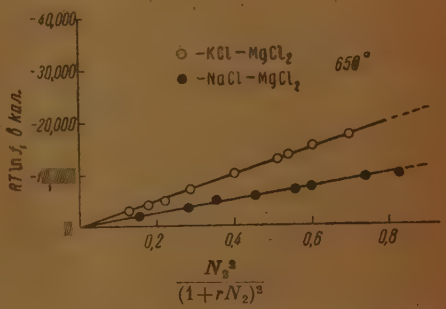


Рис. 7. Зависимость свободной энергии переноса вещества от разбавления

После выяснения особенностей изменения равновесных потенциалов магния становится понятным, почему в техническом электролизе уже при 3—5 мол.% $MgCl_2$ наступает разряд ионов натрия, между тем, если исходить из напряжений разложения индивидуальных $MgCl_2$ и NaCl, то казалось бы возможным провести практически полную электроэкстракцию $MgCl_2$ из расплавленной смеси с NaCl.

В заключение автор выражает благодарность В. А. Избекову за ценные советы и указания.

Выводы

1. Определены равновесные потенциалы магния в расплавленных системах $KCl - MgCl_2$ и $NaCl - MgCl_2$ при 650°.

2. Показано, что рост напряжения поляризации с обеднением электролита хлористым магнием происходит вследствие изменения потенциала магниевого электрода.

При этом потенциал хлорного электрода (анода) несколько изменяется, повидимому, из-за увеличения активной концентрации ионов хлора.

3. Рассчитана активность и коэффициент активности $MgCl_2$ в упомянутых смесях в диапазоне концентраций от 25 до 65 мол % $MgCl_2$.

Резкое изменение активности хлористого магния объяснено образованием в расплавах комплексных соединений, что находится в согласии с выводами, сделанными при исследовании других физико-химических свойств этих систем.

4. По уравнению термодинамического потенциала вычислен коэффициент α_1 для смеси $MgCl_2$ с KCl и $MgCl_2$ с NaCl (соответственно 25000 и 13000 кал).

Эти величины определяют взаимное влияние компонентов в расплаве и отчасти характеризуют устойчивость образующихся соединений.

Академия Наук УССР
Институт общей и неорганической химии
Киев

Поступила
30.IV.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Menge, Z. anorg. u. allg. Chem., **72**, 162, 1911.
2. В. Гуськов, Производство магния, стр. 109—116, ОНТИ, 1938. Г. Абрамов, Металлург, **6**, 82, 1935.
K. Scholich, Neues Jahrbuch Mineral., **43**, 251, 1920. Matignon et Volentin, Bull. Soc. Chim. France, **33**, 267, 1923.
3. K. Arndt u. Kunze, Z. Elektroch., **18**, 994, 1912. С. В. Карпачев, А. Г. Стромберги О. И. Полторацкая, ЖОХ, **5**, 2, 1935. А. В. Щербаковиб. Ф. Марков, Журн. физ. хим., **13**, 621, 1939.
4. А. А. Щербаков и Б. Ф. Марков, Журн. физ. хим., **13**, 353, 1939.
5. В. Беренблит, «ВАМИ», № 11—12 (1935).
6. С. В. Карпачев и А. Г. Стромберг, ЖОХ, **5**, 625, 1935.
7. В. П. Машовец и З. Ф. Лундина, «НИИС — Алюминий», **10**, I, 1935.
8. В. М Гуськов, Производство магния, стр. 156, ОНТИ, 1938.
9. П. Ф. Антипин и др., Электрохимия расплавленных солей, стр. 296, ОНТИ, 1937.
10. Ю. В. Баймаков, Электролиз в металлургии, Металлургиздат, **2**, 187, 1944.
11. И. Г. Щербаков и др., ЖПХ, **11**, 1584, 1938.
12. С. А. Плетенев и В. Розов, Журн. физ. хим., **9**, 854, 1937.
13. J. Amer. Chem. Soc., **52**, 4650, 1930; **53**, 1794 и 3385, 1931; **54**, 4257, 1932; **56**, 1272, 1934.
14. J. Hildebrand a. C. Ruhle, J. Amer. Chem. Soc., **49**, 722, 1927.
15. J. Hildebrand a. E. Salstrom, J. Amer. Chem. Soc., **54**, 4257, 1932.
16. Дж. Дж. Ван-Лаар, Шесть лекций о термодинамическом потенциале, стр. 41, 1938, Л., ОНТИ.
17. P. Drossbach, Z. Elektrochem., **45**, 435, 1939.

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ КОРРОЗИОННОГО ПРОЦЕССА ПО ДЛИНЕ ТРУБКИ

А. Н. Фрумкин

Решение задач по пространственному распределению электрохимических и, в частности, коррозионных процессов при учете поляризации представляет значительные математические трудности. В. Г. Левич и А. Н. Фрумкин [1] рассмотрели случай катода, включенного в виде диска в бесконечную плоскость, соприкасающуюся с раствором электролита, Вагнер [2] решил аналогичную задачу для катода, имеющего вид узкой полоски. В обоих случаях принималось, что падение потенциала вдоль катода мало и что анод можно считать неполяризуемым, так что решение задачи сводилось к решению уравнения Лапласа в предположении постоянства потенциала у поверхности анода и постоянства плотности тока, т. е. градиента потенциала, у поверхности катода.

Насколько мне известно, задачи по пространственному распределению коррозионного процесса с одновременным учетом сопротивления раствора и зависимости потенциала от плотности тока до сих пор не рассматривались в литературе. Обычные хорошо разработанные методы решения уравнения Лапласа, предполагающие в качестве краевого условия постоянство потенциала, здесь не применимы. Для систем электродов задачи распределения коррозионного процесса при наличии поляризуемости и омического сопротивления при различных способах их соединения были решены в ряде работ Г. В. Акимова и его сотрудников, однако без учета пространственного распределения в пределах каждого из электродов [3].

В тех случаях, когда распределение потенциала и тока зависят в первом приближении только от одной переменной, как, например, для узкой трубки или щели, пространственная задача решается элементарным способом. Такого рода задачи уже рассматривались в литературе в связи с другими электрохимическими вопросами, например, Вейссельбергом [4] для гальванического осаждения металлов в случае цилиндрического катода и анода и Даниэль-Беком [5] в связи с поляризацией пористых электродов. В приводимом рассмотрении коррозионной задачи используется по существу то же дифференциальное уравнение, что и в двух последних работах. Я считал, что высказываемые соображения все же заслуживают внимания как в связи с несколько иными геометрическими условиями рассматриваемого мною случая, так и особенно в связи с тем, что в настоящей заметке делаются некоторые новые физические выводы из результатов расчета.

Рассмотрим распределение коррозии в бесконечной трубке, заполненной электролитом, у выхода из которой задано определенное значение потенциала. С известным приближением этот случай реализуется, если трубка из одного металла вделана в стенку широкого резервуара из другого металла, заполненного тем же электролитом (рис. 1). Для значения потенциала в электролите в резервуаре мы положим $\varphi = 0$, значение потенциала на расстоянии x от резервуара обозначим через φ_x. При возрастании $x \to \infty$, φ_x приближается

к некоторой величине φ_A, которая зависит от природы металла стенок трубки. Мы будем считать, что $\varphi_A > 0$, т. е., что в процессе коррозии на стенках трубки идет анодный процесс. Обозначим силу тока, который течет по трубке, через I, а плотность тока параллельно оси x через j, полагая I и j положительными для тока, текущего к отверстию трубки. Обозначим далее через $\varkappa$ электропроводность раствора, через R радиус трубки и через j_c плотность тока, проходящего через металл в раствор*. Очевидно, что

$$j = \varkappa \frac{\partial \varphi_x}{\partial x}$$

$$I = 2\pi \int_0^R rj\,dr = \pi R^2 \bar{j} = \pi R^2 \varkappa \frac{\partial \bar{\varphi}_x}{\partial x}, \tag{1}$$

где черта сверху означает усреднение значения величины по сечению трубки, а r — расстояние от оси трубки. Далее,

$$\frac{\partial I}{\partial x} = -2\pi R j_c$$

и, следовательно,

$$\frac{\partial^2 \bar{\varphi}_x}{\partial x^2} = -\frac{2}{\varkappa R} j_c. \tag{2}$$

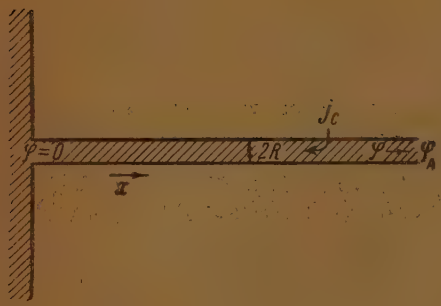


Рис. 1

Для того чтобы проинтегрировать уравнение (2), необходимо ввести зависимость между j_c и φ. Примем сначала линейную поляризационную характеристику для анода, т. е. положим

$$j_c = K(\varphi_A - \varphi_{x,R}), \tag{3}$$

где K — некоторая постоянная, а $\varphi_{x,R}$ — значение потенциала в растворе на расстоянии R от оси трубки. Тогда

$$\frac{\partial^2 \bar{\varphi}_x}{\partial x^2} = -\frac{2K}{\varkappa R}(\varphi_A - \varphi_{x,R}), \tag{4}$$

Предположим, что изменение φ с r мало по сравнению с изменением φ с x, т. е. что величину φ_x можно считать приближенно независимой от r. Ниже будет указано, в каких условиях такое допущение законно. Тогда уравнение (4) сводится к приближенному уравнению

$$\frac{\partial^2 \varphi_x}{\partial x^2} = -\frac{2K}{\varkappa R}(\varphi_A - \varphi_x). \tag{5}$$

В работе Даниэль-Бека [5] имеется решение этого уравнения для случая двусторонней щели, проходящей через пористый электрод в виде пластины. Для нашего случая решение имеет вид:

* j_c выражает величину анодного растворения металла. Ту часть коррозии, которая протекает без прохождения тока из металла в раствор, мы здесь не рассматриваем.

$$\varphi_x = \varphi_A\left(1 - e^{-\frac{x}{x'}}\right), \tag{6}$$

где

$$x' = \sqrt{\frac{\varkappa R}{2K}}.$$

Такое же соотношение получается для случая плоской щели, только вместо R в него входит ширина щели d. Величина x', от которой зависит распределение коррозионного процесса, имеет размерность длины. Из уравнения (6) следует, что изменение потенциала сосредоточено на расстояниях порядка x' от отверстия трубки, откуда вытекает, что приведенное решение может быть правильно только при $x' \gg R$. Из (3) и (6) следует, что

$$j_c = K\varphi_A e^{-\frac{x}{x'}} \tag{7}$$

и

$$I_{x=0} = \frac{\pi R^2 \varkappa \varphi_A}{x'}. \tag{8}$$

Величина тока I такова, как будто анод соединен с резервуаром трубкой с радиусом R и длиной x'. Из уравнения (8) можно сделать выводы о зависимости анодного тока коррозии от величины K. При уменьшении K, т. е. при увеличении поляризуемости анода, x' растет и общий ток коррозии I падает, как этого и можно было ожидать. Однако иначе обстоит дело с величиной j_c. Действительно, по (7)

$$\frac{\partial j_c}{\partial K} = \varphi_A e^{-\frac{x}{x'}}\left(1 - \frac{x}{2x'}\right). \tag{9}$$

Таким образом, $\frac{\partial j_c}{\partial K} > 0$ только при $x < 2x'$; при $x > 2x'$ знак $\frac{\partial j_c}{\partial K}$ меняется на обратный. На больших расстояниях от устья трубки при увеличении поляризуемости (уменьшение K) анодный ток коррозии растет несмотря на уменьшение суммарной величины I. Происходит это за счет более равномерного распределения коррозии. На рис. 2 приведены кривые зависимости j_c от x/R для нескольких значений K, полагая $R = 0{,}5$ см и $\varkappa = 0{,}1$ ом$^{-1}$ см$^{-1}$. Как видно, при значительной поляризуемости анода, например, при $K = 2\cdot10^{-4}$ ом$^{-1}$ см$^{-2}$, коррозия равномерно распределяется на расстояния, большие по сравнению с R.

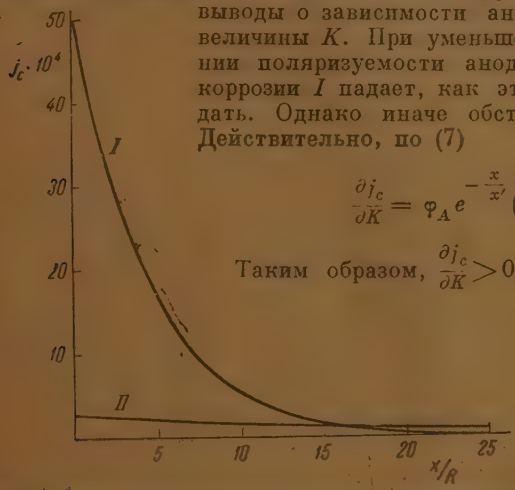


Рис. 2. Распределение анодного процесса по длине при различных K. $\varphi_A = 1$; $\varkappa = 0{,}1$; $R = 0{,}5$. Кривая I $K = 5\cdot10^{-3}$; кривая II $K = 2\cdot10^{-4}$

Рассмотрим теперь несколько подробнее вопрос о законности найденного решения. Распределение потенциала, которое дается уравнением (6), тождественно с распределением потенциала в диффузном двойном слое по Гуи при малом скачке потенциала. Величина x' играет при этом роль толщины диффузного слоя. Таким образом,

при таком распределении потенциала принцип электронейтральности нарушается на макроскопических расстояниях. Этого и можно было ожидать, так как уравнение (5) при допущении независимости φ_x от r несовместимо с уравнением Лапласа. Создается впечатление, что решение получено на основе принципиально иных физических допущений по сравнению с теми, которые легли в основу решений в работах В. Г. Левича и А. Н. Фрумкина или Вагнера. Покажем, однако, что при условии $x' \gg R$ данное решение можно дополнить так, чтобы оно удовлетворяло уравнению Лапласа и в то же время выполнялось требование о малом изменении $\varphi_{x,r}$ с r по сравнению с величиной $\varphi_A - \varphi_x$. Если рассматривать φ как функцию x и r, уравнение Лапласа может быть представлено в виде

$$\frac{\partial^2 \varphi_{x,r}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi_{x,r}}{\partial r^2} + \frac{1}{2}\frac{\partial \varphi_{x,r}}{\partial r} = 0.$$

Примем, согласно уравнениям (5) и (6), в качестве первого приближения

$$\frac{\partial^2 \varphi_{x,r}}{\partial x^2} = -\frac{\varphi_A}{(x')^2} e^{-\frac{x}{x'}}.$$

Тогда

$$\frac{\partial^2 \varphi_{x,r}}{\partial r^2} + \frac{1}{2}\frac{\partial \varphi_{x,r}}{\partial r} = \frac{\varphi_A}{(x')^2} e^{-\frac{x}{x'}}$$

и

$$\varphi_{x,r} = \varphi_{x,0} + \frac{\varphi_A}{4(x')^2} r^2 e^{-\frac{x}{x'}}. \tag{10}$$

Из (10) следует

$$\varphi_{x,r} - \varphi_{x,0} = \frac{r^2}{4(x')^2}(\varphi_A - \varphi_x). \tag{11}$$

Это соотношение совместимо с предположением о том, что

$$(\varphi_{x,r} - \varphi_{x,0}) \ll (\varphi_A - \varphi_x),$$

которое легло в основу вывода уравнения (5), при условии $x' \gg r$. Таким образом, если это условие выполнено, совокупность уравнений (6) и (10) выражает распределение потенциала внутри трубки, отвечающее как краевым условиям, так и уравнению Лапласа с точностью до членов порядка $\left(\frac{r}{x'}\right)^2$.

Представляет некоторый интерес определить еще, как повлияет на распределение анодного тока иная форма зависимости j_c от потенциала. Рассмотрим случай, когда стационарный потенциал φ_A определяется одновременным протеканием двух электрохимических процессов с показательной зависимостью от потенциала. В этом случае мы можем написать для j_c вместо (3)

$$j_c = Kb \sin h \frac{\varphi_A - \varphi_x}{b}, \tag{12}$$

где b — некоторая постоянная $\left(\text{порядка } \frac{2RT}{F}\right)$. Следуя тому же способу рассуждения, который мы приняли при выводе уравнения (6), получим теперь

$$\varphi_A - \varphi_x = 2b \ln \frac{\left(e^{\frac{\varphi_A}{2b}}+1\right)+\left(e^{\frac{\varphi_A}{2b}}-1\right)e^{-\frac{x}{x'}}}{\left(e^{\frac{\varphi_A}{2b}}+1\right)-\left(e^{\frac{\varphi_A}{2b}}-1\right)e^{-\frac{x}{x'}}}, \tag{13}$$

где x' имеет прежнее значение.

При $\frac{\varphi_A}{2b} \ll 1$ уравнение (13), как это и следовало ожидать, переходит в (6); при $\frac{\varphi_A}{2b} \gg 1$ и $x \gg x'$

$$\varphi_x = \varphi_A - 4be^{-\frac{x}{x'}}, \tag{14}$$

иначе говоря, на больших расстояниях закон распределения анодной поляризации тот же, который мы бы имели в случае линейной характеристики, но со значением φ_A равным $4b$. Если φ_A велико, то соотношение типа (12) лучше передает условия на границе металл-раствор, чем линейное соотношение.

Таким образом, на больших расстояниях для коррозионного процесса эффективной оказывается только часть разности потенциалов φ_A между обоими металлами, равная $4b$. Приближенное уравнение (14) для распределения потенциала на расстояниях, превышающих x', уже давно известно в теории двойного слоя [6].

В заключение представляет интерес следующее замечание общего характера. Распределение потенциала и тока в рассмотренном нами случае определяется характеристической длиной $x' = \sqrt{\frac{\varkappa R}{2K}}$. В недавно появившейся работе Хора и Агара [7] в связи с рассмотрением рассеивающей способности гальванических ванн указывается, что распределение потенциала и тока зависит от характеристической длины, равной произведению удельной электропроводности на средний наклон поляризационной кривой. Для случая линейной зависимости между пограничной разностью потенциалов и током эта длина равняется $\varkappa/K$. Вывод Хора и Агара относится непосредственно к ванне с плоскими параллельными электродами. Как видно из вышеизложенного, при иной геометрии системы он уже не сохраняет количественного значения. В нашем случае характеристическая длина равна не $\frac{\varkappa}{K}$, а $\sqrt{\frac{\varkappa R}{2K}}$. Возможно, что для других случаев аналогичную роль будут играть иные, имеющие размеры длины, сочетания из величины $\frac{\varkappa}{K}$ и линейных размеров системы.

В линейном приближении можно решить также задачу для двух соединенных между собою трубок радиуса R, заполненных тем же электролитом. Поместим начало координат $x = 0$ в точке соединения трубок и положим при $x > 0$, как и ранее

$$(j_c)_A = K_1(\varphi_A - \varphi_x).$$

При $x < 0$ примем аналогичное соотношение для катодного тока, проходящего из раствора в металл

$$(j_c)_K = K_2(\varphi_x - \varphi_K).$$

Тогда при $x > 0$

$$\frac{\partial^2 \varphi_x}{\partial x^2} = \frac{2K_1}{\varkappa R}(\varphi_x - \varphi_A), \tag{15}$$

и при $x < 0$

$$\frac{\partial^2 \varphi_x}{\partial x^2} = \frac{2K_2}{\varkappa R}(\varphi_x - \varphi_K). \tag{16}$$

При условии непрерывности φ и $\frac{\partial \varphi}{\partial x}$ в точке $x = 0$ решение этих уравнений имеет вид

$$\varphi = \varphi_A - \frac{x_1}{x_1 + x_2}(\varphi_A - \varphi_K) e^{-\frac{x}{x_1}} \text{ при } x > 0, \tag{17}$$

и

$$\varphi = \varphi_K + \frac{x_2}{x_1 + x_2}(\varphi_A - \varphi_K) e^{\frac{x}{x_2}} \text{ при } x < 0, \tag{18}$$

где $x_1 = \sqrt{\frac{\varkappa R}{2K_1}}$ и $x_2 = \sqrt{\frac{\varkappa R}{2K_2}}$.

При $x = 0$

$$\varphi = \frac{x_2 \varphi_A + x_1 \varphi_K}{x_1 + x_2} \text{ и } I = \pi R^2 \varkappa \frac{\varphi_A - \varphi_K}{x_1 + x_2}.$$

Величина полного тока такова, как будто анод и катод были отделены друг от друга трубкой длиной $x_1 + x_2$.

Как видно из уравнений (17) и (18), распределение потенциала определяется теперь не одним, а двумя характеристическими расстояниями.

Выражаю благодарность В. Г. Левичу за обсуждение этих результатов.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
19.V.1949.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Левич и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. хим., **15**, 748, 1941.
2. C. Wagner, Handbuch d. Metallphysik, I, 2, 196, 1940.
3. И. А. Левин, Г. В. Акимов и Г. Б. Кларк, ДАН, **58**, № 7, 1947; Г. В. Акимов, Г. Б. Кларк и И. А. Левин, ДАН, **59**, № 1, 1948; И. А. Левин, Г. Б. Кларк, и Г. В. Акимов, ДАН, **63**, № 4, 1948.
4. Weisselberg, Trans. Electrochem. Soc., **90**, 235, 1946; Waber, ibidem, 243.
5. В. С. Даниэль-Бек, Журн. физ. хим., **22**, 697, 1948.
6. А. Н. Фрумкин и А. В. Городецкая, Журн. физ. хим., **12**, 511, 1938.
7. T. Hoar a. J. Agar, Faraday Society Discussion, I, 162, 1947.

СТРОЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ НОСИТЕЛЕЙ В СВЕТЕ ТЕОРИИ АКТИВНЫХ АНСАМБЛЕЙ

Н. И. Кобозев и В. П. Лебедев

До сих пор при использовании метода теории активных ансамблей [1] оказывалось возможным решать следующие вопросы:

1. Определять величину области миграции на поверхности носителя p в атомных площадях (или Δ в см²);

2. Определять число атомов катализатора n в активном центре.

Эти две основные величины позволяют решать ряд задач, связанных с исследуемым каталитическим процессом: определять число активных ансамблей z_n, каталитическую активность отдельного ансамбля r и т. д.

Для расчета всех этих величин достаточно знать из опыта величины удельных активностей a_1 и a_2 при некоторых степенях заполнения α_1 и α_2, а также заполнение α_{max}, отвечающее максимальной удельной активности. Тогда n и p определяются по формулам:

$$p = \frac{\lg \frac{a_1}{a_2} -}{\alpha_{max} \lg \frac{\alpha_1}{\alpha_2} - \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2,3}}, \qquad (1)$$

$$n = 1 + p \cdot \alpha_{max} \qquad (2)$$

Помимо данных, относящихся к течению каталитического процесса, рассматриваемый метод дает определенные сведения о структуре поверхности носителя, адсорбирующего атомы катализатора.

Задача настоящего сообщения — показать, что с помощью теории активных ансамблей можно получить определенные характеристики микроструктуры адсорбента-носителя, дополняющие и развивающие данные, полученные другими методами.

В основании теории активных ансамблей лежат две посылки, одна из которых, имеющая первостепенное значение для нашей цели, заключается в предположении, что поверхность носителя-адсорбента представляет совокупность областей, ограниченных энергетическими барьерами, при определенной температуре препятствующими атомам катализатора переходить из области в область. Вычисление величины этих «областей миграции», как упомянуто выше, не представляет затруднения на основании опытных данных [см. уравнения (1) и (2)].

Утверждение мозаичного строения поверхности носителя и результаты определения этой мозаики находятся в прямой связи с современным представлением о строении реальных кристаллов.

Еще в 1914 г. Дарвин [2] выдвинул теорию кристаллической мозаики, опирающуюся на данные по измерению интенсивности отраженных рентгеновских лучей от поверхности кристалла. Теоретическим путем были вычислены интенсивности для идеального кристалла и кристалла, состоящего из отдельных блоков, повернутых под тем или иным углом друг к другу. В исследованиях, проведенных Дарвином и рядом других ученых [3], оказалось, что большинство реальных кристаллов представляет совокупность мозаичных структур с величиной блоков, заключенных между 10^{-4} — 10^{-6} см по линейным размерам. Далее было выяснено, что

мозаичная структура не находится в термодинамическом равновесии и связана с историей развития кристалла.

В 1922 г. А. Ф. Иоффе и М. В. Кирпичева [4] обнаружили явление «астеризма», заключающееся в удлинении пятен на лауэграммах, снятых с сильно растягиваемого кристалла, и дали ему объяснение, предположив кристалл состоящим из ряда мелких кристалликов, скользящих при растягивании под различными углами по отношению друг к другу.

Теория идеальных кристаллов оказалась неспособной объяснить ряд механических свойств кристаллов, и для построения теории деформации, количественно удовлетворяющей опытным данным, пришлось предположить наличие трещин и неправильностей, отстоящих друг от друга на расстояниях, заключенных в пределах от 10^{-4} до 10^{-6} см.

Непосредственные исследования Гетца [5] по фигурам травления висмута показали наличие трещин на поверхности кристалла, направленных друг к другу под углом в 60° и находящихся на расстояниях до 10^{-4} см одна от другой.

На базе этих и многих других опытных данных было сделано несколько теоретических обобщений. Так, Смекаль [6] выдвинул представления о блочном строении кристаллов, с нижней линейной границей величины блоков 10^{-6} см.

Причину образования блоков пытался объяснить Цвикки [7], указавший на возможность эффекта стягивания атомов на поверхности кристалла по аналогии с поверхностным натяжением с образованием трещин, отстоящих примерно на 10^{-6} см одна от другой.

Не останавливаясь на подробном обсуждении этих данных, особенно в виду наличия ряда обзорных работ [8], отметим, что все они сходятся в указании размера линейной величины локализованной области на поверхности кристалла, давая нижнюю границу в 10^{-6} см.

Изложенные данные касаются возникновения в кристаллах объемной мозаики из частично дезориентированных отдельных блоков. Неизбежным следствием объемной мозаики является мозаика поверхностная, примерно, с теми же линейными размерами.

Результаты, полученные на основании теории активных ансамблей, дают для областей миграции тот же порядок 10^{-6} см или несколько единиц порядка 10^{-7}см. Таким образом, оказывается, что области миграции лежат или точно в границах вторичной структуры, или внутри нее.

Во всяком случае ограниченность районов движения адсорбированных атомов неизбежно вытекает из современной теории реальных кристаллов.

Опираясь на данные теории активных ансамблей, можно сделать дальнейший шаг в направлении уточнения свойств носителя-адсорбента. Для этого сделаем два физически вполне естественных предположения:

1. Носитель-адсорбент состоит из совокупности спаянных друг с другом микрокристаллов.

2. Областью миграции на носителе является грань первичного микрокристалла или ее свободная неэкранированная часть.

Второе допущение относится к тому случаю, типичному для мелкодисперсных адсорбентов, когда линейный размер кристаллов становится меньше размеров вторичной мозаики и когда границами поверхностной диффузии атомов становятся ребра кристаллов.

Для простоты дальнейших вычислений примем, что кристаллы имеют правильную кубическую форму и в статистическом смысле имеют одинаковые геометрические размеры.

Несмотря на приближенность последних предположений, цельность общей картины и принципы расчета от этого не пострадают.

Примем следующие условные обозначения:

l_0 — размер ребра кристалла,

d — плотность кристалла,

S_0 — полная поверхность (предельная) всех микрокристаллов при отсутствии экранирования,

S — действительная поверхность (свободная, т. е. за вычетом экранирования),

l — линейная величина области миграции,

$\varkappa$ — коэффициент экранирования кристаллов в данном адсорбенте.

Число кристаллов в одном грамме носителя будет:

$$\frac{1}{l_0^3 d}. \tag{3,1}$$

Поверхность каждого элементарного кубика равна

$$6l_0^2, \tag{3,2}$$

а полная поверхность

$$S_0 = 6l_0^2 \frac{1}{l_0^3 d} = \frac{6}{l_0 d}. \tag{3,3}$$

Для того чтобы определить действительную поверхность адсорбента необходимо принять во внимание экранирование граней при слипании. Для этого введем коэффициент экранирования $\varkappa$, равный отношению экранированной площади ко всей площади:

$$\varkappa = \frac{S_0 - S}{S_0}. \tag{3,4}$$

Тогда (в статистическом смысле) свободная поверхность одной грани кубика равна

$$l^2 = l_0^2 (1 - \varkappa), \tag{3,5}$$

и действительная свободная поверхность адсорбента, определяемая опытом, оказывается равной:

$$S = 6l_0^2 (1 - \varkappa) \frac{1}{l_0^3 d} = \frac{6(1 - \varkappa)}{l_0 d}. \tag{3,6}$$

Согласно сделанным вначале предположениям, l^2 есть площадь области миграции, также определяемая из опыта (Δ):

$$\Delta = l^2 = l_0^2 (1 - \varkappa). \tag{3,7}$$

Общее число миграционных ячеек на данном носителе будет, очевидно, равно числу всех граней; действительно

$$Z_0 = \frac{S}{\Delta} = \frac{\frac{6(1 - \varkappa)}{l_0 d}}{l_0^2 (1 - \varkappa)} = \frac{6}{l_0^3 d}, \tag{3,8}$$

Из (3, 8) имеем:

$$l_0 = \sqrt[3]{\frac{6}{Z_0 d}} = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot l^2}{S \cdot d}} = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot \Delta}{S \cdot d}}. \tag{3,9}$$

В (3, 9) в правой части стоят величины, известные из данных опыта. Таким образом, представляется возможным определить ребро элементарного кристалла адсорбента, а далее вычислить коэффициент экранирования $\varkappa$ по уравнению:

$$\varkappa = 1 - \left(\frac{l}{l_0}\right)^2. \tag{3,10}$$

Приведенные уравнения могут быть обобщены на тот случай, когда область миграции состоит из нескольких соприкасающихся граней.

Реально это отвечает случаю, когда местом встречи нанесенных атомов и их ассоциации в ансамбль является ребро или угол кристалла, образуемый смежными m-гранями.

В этом смысле прежние соотношения примут вид:

$$\text{Область миграции} = \Delta = l^2 = (l_0')^2 \cdot m\,(1 - \varkappa') \qquad (3,5'-7')$$

$$S = \frac{6\,(1-\varkappa')}{l_0' \cdot d}; \qquad (3,6')$$

$$Z_0 = \frac{6}{(l_0')^2\, d \cdot m} = \frac{S}{\Delta}; \qquad (3,8')$$

$$l_0' = \sqrt[3]{\frac{6\Delta}{S \cdot d \cdot m}} = \frac{l_0}{\sqrt[3]{m}}; \qquad (3,9')$$

$$\varkappa' = 1 - \frac{1}{m} \cdot \left(\frac{l}{l_0'}\right)^2 = 1 - \frac{\Delta}{m\,(l_0')^2} = 1 - \frac{1}{\sqrt[3]{m}} \sqrt[3]{\frac{S^2 \cdot d^2 \cdot \Delta}{36}}; \qquad (3,10')$$

$$\frac{1-\varkappa}{1-\varkappa'} = \sqrt[3]{m}. \qquad (3,11')$$

Как видно, в этом случае линейный размер элементарного кристалла, вычисляемый из экспериментальной величины области миграции, будет в $\sqrt{m}$ раз меньше, чем для предыдущего случая. Так как в разбираемом варианте наиболее реальным является образование ансамблей на ребрах, то для m нужно положить значение *2* и, следовательно, возможная поправка выразится в виде коэффициента, равного 0,79:

$$l_0' = 0{,}79 l_0. \qquad (3,11)$$

Соответственно изменится и коэффициент экранирования, а именно:

$$\varkappa' = 0{,}79\varkappa + 0{,}21. \qquad (3,12)$$

Таким образом $\varkappa' > \varkappa$, а $l'_0 < l_0$.

Обсуждение результатов и выводы

В табл. 1 дана сводка величин, полученных расчетом экспериментальных данных по приведенным выше уравнениям.

Прежде всего бросается в глаза весьма хорошая сходимость в величине миграционной ячейки данного носителя, получаемой из опытов с разными каталитическими реакциями и разными катализаторами. Так, например, размер миграционной ячейки сахарного угля одинакового приготовления (I и II) получается практически тождественным из опытов с пятью различными процессами и четырьмя разными катализаторами: с разложением H_2O_2, катализом гремучего газа, гидрированием нитрофенола и пикриновой кислоты на платине, с декарбоксилированием пировиноградной кислоты с помощью адсорбированных аминов жирного ряда — изопропиламина, бутиламина, амиламина, этилендиамина. Аналогичная сходимость наблюдается и для других адсорбентов (косточковый уголь, алюмогель).

Эта устойчивость величин l и Δ, получаемых из совершенно различных процессов, свидетельствует о том, что величина миграционной ячейки представляет определенную и характерную структурную единицу адсорбента, выражающую, по нашему представлению, среднюю площадь свободной (неэкранированной) части грани элементарного кристалла.

Рассмотрение величины l_0 (ребра элементарного кристалла) и $\varkappa$ (коэффициента экранирования) приводит к следующему заключению. Величина ребра l_0 для активных адсорбентов варьирует сравнительно в узких гра-

ницах: наименьшее ее значение 25Å, наибольшее — 86Å. Подавляющее же большинство адсорбентов располагаются по величине $l_0 \sim 50$ Å. Это отвечает приблизительно 15—20 атомным диаметрам. Рентгеновский анализ дисперсных носителей дает для размеров их элементарных частиц величины примерно такого же порядка.

По сравнению со вторичной мозаикой эти значения находятся вблизи нижней границы ее размеров ($\sim$100 Å). Таким образом, миграционные ячейки дисперсных носителей-адсорбентов лежат, как правило, внутри границ вторичной мозаичной структуры. Представляет большой интерес вопрос, каковы будут эти отношения для грубодисперсных носителей, у которых размер неэкранированных граней соизмерим или даже превосходит размер мозаики?

Величина коэффициента экранирования в изученных случаях варьирует от 0,17 до 0,80 и представляет большее разнообразие значений, чем величины ребра (0,8; 0,36; 0,73; 0,37; 0,70; 0,20; 0,49, 0,19; 0,59; 0,65; 0,80). Таким образом, некоторые адсорбенты представляют весьма рыхлые структуры с малой величиной экрапирования ($\sim$20%); другие, наоборот, показывают весьма глубокую спаянность граней (на 80%).

В общем можно заметить, что величины удельной поверхности в большей степени определяются различием в степени экранирования кристаллов, чем в их линейных размерах. Воспользовавшись величиной $\varkappa$, можно определить полную поверхность адсорбентов S_0, отвечающую условиям, при которых составляющие их кристаллиты совершенно не экранировали друг друга, т. е. не взаимодействовали между собой.

Реальный генезис дисперсных тел происходит таким образом, что за счет химической рааботы (восстановления, гидратации и т . п.) крупные кристаллы исходного вещества раскалываются на мелкие микрокристаллиты, которые затем частично цементируются друг с другом, экранируя свои грани и образуя вторичную структуру зерен.

Таким образом, величина S_0 выражает полную поверхность, образованную в процессе генезиса адсорбента.

Эта величина служит мерой той работы, которую нужно затратить, чтобы 1 см³ адсорбента, взятого в виде монокристалла, расколоть на соответствующее число микрокристаллитов. Подобная операция будет отвечать увеличению поверхности в $\frac{S_0'}{6}$ раз. Величина S_0', отнесенная к 1см³ монокристаллического адсорбента (а не к 1 г, как удельная поверхность S_0), приведена в той же таблице.

Эта величина, очевидно, будет равна: полная поверхность

$$S_0' = \frac{S \cdot d}{1-\varkappa} = \frac{S'}{1-\varkappa}, \qquad (4)$$

где S' — величина свободной (неэкранированной) поверхности, отнесенная к 1 см³ монокристаллического адсорбента. Обращает на себя внимание тот факт, что полные (предельные) поверхности разных адсорбентов значительно постоянней, чем их удельные поверхности. В то время как удельная поверхность варьирует в 7 с лишним раз, величина S_0' изменяется самое большее в 3 раза; если же отбросить два крайних, резко отступающих случая (сахарный уголь II и глинозем), то во всех остальных полная поверхность не сильно отличается, даже для химически различных адсорбентов (например, уголь и окись магния); внутри же «угольной группы» это колебание меньше 50%, в то время как удельная поверхность меняется в 4,2 раза. Относительное постоянство величины полной поверхности (рассчитанной на 1 см³ адсорбента) должно иметь своим последствием прямую пропорциональность между свободной поверхностью S' (также рассчитанной на 1 см³), и $(1-\varkappa)$:

$$S' = S_0'(1-\varkappa). \qquad (5)$$

Носитель	Катализатор	Реакция	Тип активного ансамбля	Область миграции $\Delta см^3 \cdot 10^{15}$	Линейн. размер области миграц. l см·10^7
Сахарный уголь I	Pt	Разложение H_2O_2	Φ_1	64	2,5
» » »	»	Катализ гремучего газа	Φ_1	55	2,3
» » »	»	Гидрирование нитрофенола	Φ_1	63	2,5
» » »	»	Гидрирование пикриновой к-ты	Φ_1	60	2,45
Сахарный уголь II	$Ag^{\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	Разложение H_2O_2	Φ_1 и Φ_3	ср. 490	7
Сахарный уголь III	i-$C_3H_7NH_2$	Декарбоксилирование пировиногр. к-ты	Φ_1	60	2,45
	$C_4H_9NH_2$	Декарбоксилирование пировиногр. к-ты	Φ_1	60	2,45
	$C_5H_{11}NH_2$	Декарбоксилирование пировиногр. к-ты	Φ_1	60	2,45
	$C_2H_4(NH_2)_2$	Декарбоксилирование пировиногр. к-ты	Φ_1	60	2,45
Косточковый уголь I	Pt	Гидрирование нитрофенола	Φ_1	111	3,3
» »	»	Гидрирование пикриновой к-ты	Φ_1	95	3,1
Косточковый уголь II	»	Гидрирование малеиновой к-ты	Φ_2	44,5	2,1
» »	»	Гидрирование фенола	Φ_2	44,5	2,1
Уголь активирован. I (зольный)	Pd	Дегидрогенизация циклогексана		200	4,47
Уголь активирован II (мал. вольн.)	»	Дегидрогенизация циклогексана		95	3,1
Алюмогель	Pt	Разложение H_2O_2	Φ_1	159	4
»	»	Катализ гремучего газа	Φ_1	202	4,5
Гликозем	Гликокол	Декарбоксилирование пировиногр. к-ты	Φ_1	18	1,34
»	Аланин	Декарбоксилирование пировиногр. к-ты	Φ_1	25	1,58
»	Лейцин	Декарбоксилирование пировиногр. к-ты	Φ_1	25	1,58
»	Цистин	Декарбоксилирование пировиногр. к-ты	Φ_1	32	1,79
Силикагель	$Ni^{\cdot\cdot}$	Разложение H_2O_2	Φ_1	180	4,2
MgO	Pd	Дегидрогенизация циклогексана	Φ_2	100	3,15

Таблица 1

Размер элементарных кристаллов носителя l, см·10^7	Коэффициент экранировки $\varkappa$	Удельная свободная поверхность носителя $S\ \frac{м^2}{г}$	Свободная поверхность носителя $S'\ \frac{м^2}{см^3}$	Предельная поверхность носителя $S_0'\ \frac{м^2}{см^3}$	ΔF кал	Авторы
5,35	0,77	100	230	1030	+746	Решетовская и Кобозев [9]
5,24	0,8	100	230	1150	+830	» »
5,49	0,79	100	230	1090	+795	» »
5,4	0,794	100	230	1120	+810	» »
8,6	0,34	200	460	698	—387	Зубович и Кобозев [10]
4,7	0,634	150	335	915	+332	Кобозев, Лившиц и Гайсинская [13]
4,7	0,634	150	335	915	+332	Кобозев, Лившиц и Гайсинская [13]
4,7	0,634	150	335	915	+332	Кобозев, Лившиц и Гайсинская [13]
4,7	0,634	150	335	915	+332	Кобозев, Лившиц и Гайсинская [13]
4,16	0,36	400	920	1435	—345	Решетовская и Кобозев [9]
3,95	0,39	400	920	1500	—276	» »
3,8	0,692	250	575	1870	+484	» »
3,8	0,692	250	575	1870	+484	» »
5,0	0,2	420	970	1210	—830	Фрост и Лапин [11]
4,3	0,48	310	715	1375	— 55	» »
4,5	0,2	250	1000	1250	—830	Решетовская и Кобозев [9]
4,9	0,17	250	1000	1200	—955	» »
2,21	0,63	250	1000	2700	+318	Кобозев, Лившиц и Гайсинская [13]
2,47	0,59	250	1000	2440	+220	Кобозев, Лившиц и Гайсинская [13]
2,47	0,59	250	1000	2440	+220	Кобозев, Лившиц и Гайсинская [13]
2,68	0,555	250	1000	1800	+140	Кобозев, Лившиц и Гайсинская [13]
7,2	0,65	90	198	565	+220	Николаев и Кобозев [12]
6.9	0,8	58	187	935	+830	Фрост и Лапин [11]

Как показывает рис. 1, эта важная правильность хорошо выполняется для изученных адсорбентов, особенно для группы углей; (попрежнему выпадают глинозем и сахарный уголь II), и притом с большой точностью: действительно, в полном согласии с уравнением (5) угловой коэффициент прямой на рис. 1 точно совпадает с отрезком на оси ординат (1350 м²/см³). Обе эти величины по смыслу уравнения (5) равны средней полной поверхности адсорбентов S'_0, которая по рис. 1 составляет около 1350 м²/см³ и хорошо совпадает со средней величиной S'_0 табл. 1. Эта величина полной поверхности отвечает увеличению площади адсорбента приблизительно в 2 миллиона раз сравнительно с монокристаллом графита.

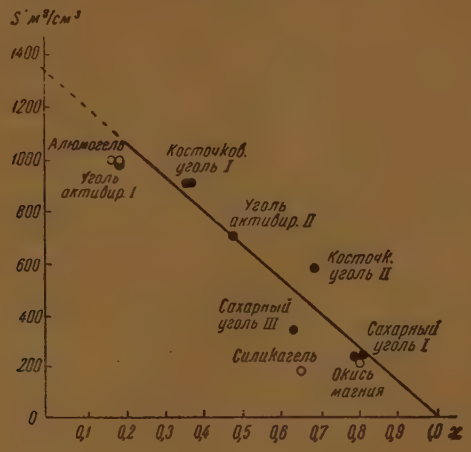


Рис. 1

Если допустить отсутствие взаимодействия между элементарными кристаллами и предоставить им налагаться гранями по закону случая (конечно, вне гравитационного поля), то средняя степень экранирования должна составить 0,5, так как все взаимоположения двух соприкасающихся граней равновероятны.

Нужно заметить, что средняя степень экранирования для всех исследованных адсорбентов действительно близка к половине (0,53).

Равновесие экранированных и неэкранированных граней может быть написано:

$$\text{неэкранированные грани} \rightleftarrows \text{экранированные грани} + \Delta F_{\text{экр.}} \tag{6}$$

Откуда константа равновесия изобразится:

$$K^{\circ}_{\text{экр.}} = \frac{\varkappa}{1-\varkappa} = e^{\frac{\Delta F_{\text{экр.}}}{RT}}, \tag{7}$$

где $\Delta F_{\text{экр.}}$ — уменьшение свободной энергии при экранировании авогадрова числа граней.

Отсюда сразу получается, что при $\Delta F_{\text{экр.}} = 0$, т. е. при отсутствии сил слипания между гранями, степень экранирования $\varkappa = 0{,}5$ (как, например, в случае равновесия оптических изомеров).

Но для всякого реального кристалла $\Delta F_{\text{экр.}} \gg 0$, и поэтому равновесная степень экранирования $\varkappa_{\text{равн.}}$ должна быть близка к 1, т. е. монокристалл есть наиболее термодинамически устойчивая форма.

Однако нужно учесть, что при реальном генезисе дисперсных тел это равновесие устанавливается в «потоке» свободной энергии, генерируемой химическим процессом, вызывающим диспергацию (восстановление, окисление, дегидратация и т. п.) исходного вещества. Это может быть эквивалентно представлено так, как если бы кристаллизация порошка происходила в некотором диспергирующем поле с потенциалом $\varphi_{\text{дисп.}}$, направленным против кристаллизационных сил.

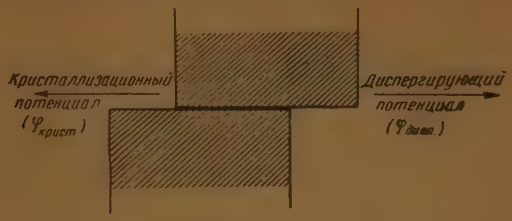


Рис. 2

Если представить скольжение двух граней элементарного кристалла (рис. 2), то получение той или другой степени экранирования можно мыслить, как равновесие, определяемое соотношением этих двух потенциалов $\varphi_{\text{крист.}} - \varphi_{\text{дисп.}}$, т. е. $\delta F = \alpha\ (\varphi_{\text{крист.}} - \varphi_{\text{дисп.}})$. И тогда действительная константа экранирования равна

$$K_{\text{экр}} = \frac{\varkappa}{1-\varkappa} = e^{\frac{\alpha}{RT}\cdot(\varphi_{\text{крист.}} - \varphi_{\text{дисп.}})}. \tag{8}$$

Отсюда:

$$\varkappa = \frac{1}{1 + e^{-\frac{\alpha}{RT}(\varphi_{\text{крист.}} - \varphi_{\text{дисп.}})}}. \tag{9}$$

Если $\varphi_{\text{диспер.}} \gg \varphi_{\text{крист.}}$, то $\varkappa \simeq e^{-\frac{\alpha}{RT}(\varphi_{\text{дисп.}} - \varphi_{\text{крист.}})} \ll 1$.

Если $\varphi_{\text{диспер.}} \simeq \varphi_{\text{крист.}}$, то $\varkappa \simeq 0{,}5$.

Если $\varphi_{\text{диспер.}} \ll \varphi_{\text{крист.}}$, то $\varkappa \simeq 1$.

Эффективный диспергирующий потенциал $\varphi_{\text{диспер.}}$ будет определяться, с одной стороны, свободной энергией диспергирующего процесса $\Delta F_{\text{дисп.}}$, а с другой — скоростью ее рассеяния, т. е. конкретными условиями процесса диспергации. Уравнение (8) позволяет по величине экранирования оценить свободную энергию генезиса: $\delta F = \varphi_{\text{крист.}} - \varphi_{\text{дисп.}}$ (положив условно $\alpha = 1$), т. е. разность между диспергирующим и кристаллизационным потенциалом:

$$\delta F = RT\, Ln \frac{\varkappa}{1-\varkappa}. \tag{10}$$

Некоторую условность в вычислении абсолютных величин δF вносит не вполне определенное значение температуры, к которой следует относить полученную степень экранирования $\varkappa$.

Повидимому правильно будет для величины T брать наивысшую температуру, до которой нагревался адсорбент в процессе своего приготовления ($T_{\max}$), т. е.

$$\delta F = RT_{\max}\, Ln \frac{\varkappa}{1-\varkappa}. \tag{11}$$

Тогда для активных углей T нужно будет положить около 900° К, для алюмогеля — около 400° К, для глинозема около 700° К. Так как

все равновесные процессы определяются отношением $\frac{\delta F}{RT}$, то в конечных расчетах определяющим фактором является величина:

$$Ln \frac{\varkappa}{1-\varkappa}$$

и неопределенность, связанная с температурой, исключается.

Таким образом, для сравнения адсорбентов можно брать стандартное значение δF°, отнесенное к общей температуре, например, к 300° К. Эти величины приведены в табл. 1.

Как видно, размах величины δF° довольно значителен, больше 1500 кал, хотя, конечно, он весьма мал по сравнению с абсолютной величиной кристаллизационной энергии.

В среднем значение δF° для изученных адсорбентов близко к нулю (поэтому и $\varkappa_{средн.}$ близко к 0,5), т. е. в среднем соблюдается равенство:

$$\varphi_{дисп.} \simeq \varphi_{крист.} \tag{12}$$

Это соотношение может рассматриваться как фундаментальное условие получения вещества в адсорбционно-активном, дисперсном состоянии: кристаллизационный потенциал твердой фазы должен быть компенсирован диспергирующим потенциалом химического или физического (например, при катодном распылении) процесса. При этом очевидно, что ни при каком конечном диспергирующем потенциале величина $\varkappa$ не может достигнуть 0, так как для этого требуется $\varphi_{дисп.} = \infty$.

Дифференцируя уравнение (11), получаем:

$$\frac{\partial \varphi_{дисп.}}{\partial \varkappa} = RT \cdot \frac{1}{\varkappa(1-\varkappa)} \tag{13}$$

Таким образом расход диспергирующего потенциала на данное уменьшение степени экранирования очень быстро растет с уменьшением $\varkappa$ и для $\varkappa = 0$ становится равным бесконечности.

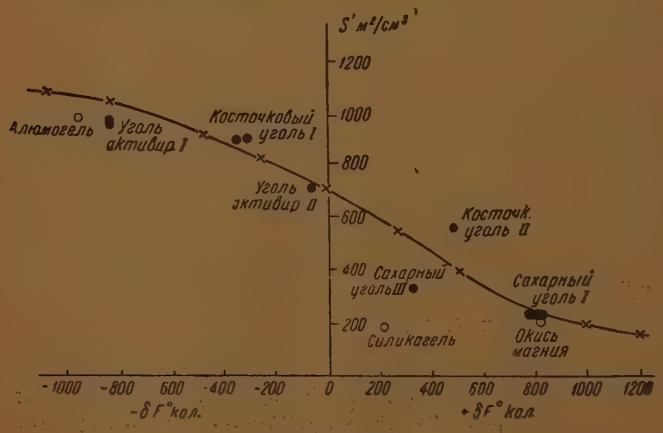


Рис. 3

Этим объясняются большие трудности получения порошков с весьма малой степенью экранирования (практически нам не встречались образцы с $\varkappa < 0{,}17$).

Непосредственным результатом конкуренции кристаллизационных и диспергирующих сил является развитие свободной, неэкранированной поверхности порошка S'. Эта поверхность, как уже говорилось, равна

полной поверхности, развивавшейся в процессе генезиса адсорбента S_0', помноженной на $(1-\varkappa)$ [см. уравнения (4) и (5)].

Эти величины приведены в сводной таблице 1 в графах 9 и 10. На рис. 3 величина S' отложена по свободной энергии генезиса $\delta F^\circ = \alpha(\varphi_{\text{крист}} - \varphi_{\text{дисп.}})$. Как видно, получается вполне закономерная картина: по мере перехода от положительных к отрицательным значениям δF°, т. е. по мере преобладания диспергирующего потенциала над кристаллизационным, свободная поверхность адсорбентов растет, стремясь к некоторому пределу, лежащему несколько выше 1000 м²/см³.

Хотя рис. 3 относится главным образом к различным сортам активных углей, но он охватывает также и некоторые адсорбенты иной химической природы — алюмогель, окись магния.

Тот факт, что несмотря на различия в способах приготовления свободная поверхность адсорбентов может быть выражена, как закономерная функция одной величины, — свободной энергии генезиса δF°, определяемой из коэффициента экранирования, — представляет определенный успех, показывая, что все частные условия генезиса могут быть выражены через некоторый термодинамический эквивалент.

Это с новой стороны иллюстрирует тот факт, что основным фактором в развитии свободной поверхности адсорбента является не величина полной поверхности S_0 (или величина микрокристаллов l_0), а именно степень экранирования $\varkappa$, определяемая свободной энергией генезиса.

Между соотношениями, графически изображенными на рис. 1 и 3, существует внутренняя связь: так как по (5) $S = S_0(1-\varkappa)$

$$\varkappa = \frac{1}{1+e^{-\frac{\delta F^\circ}{RT}}}, \tag{14}$$

то отсюда

$$S = S_0 \frac{1}{1+e^{\frac{\delta F^\circ}{RT}}}. \tag{15}$$

Это уравнение дает зависимость S от свободной энергии генезиса в виде функции, стремящейся к пределу S_0 при уменьшении δF до $-\infty$, т. е. при бесконечно большом диспергирующем потенциале (см. выше). Как видно, это вполне соответствует экспериментальной кривой на рис. 3.

Это совпадение носит не только функциональный, но и количественный характер, как это показывают крестики на рис. 3, дающие значения S', вычисленные по уравнению (15) (при $S'_0 = 1350$ м²/см³).

Очевидно, что находимые методом теории активных ансамблей линейные размеры областей миграции l выражают в то же время и диаметр микропор адсорбентов. Отсюда для размеров микропор получаются величины порядка $1{,}5-5\cdot10^{-7}$ см, что вполне совпадает с другими данными. Так как свободная поверхность S' связана с величиной l (см. уравнение 3, 9), то приведенные выше соотношения могут быть распространены и на степень пористости адсорбентов.

Выводы

1. Рассмотрено строение реальных кристаллов и показано, что для высокодисперсных носителей (активных углей, алюмогеля, силикагеля) величина миграционных областей ($n\cdot10^{-7}$ см) лежит внутри границ вторичной мозаики ($n\cdot10^{-6}$ см).

Отсюда сделан вывод, что миграционные области представляют свободные (не экранированные) части граней элементарных кристаллов носителя (адсорбента).

2. Дан способ вычисления величины элементарного кристалла l_0 и степени экранирования его граней $\varkappa$ из размера миграционной области l, находимой методом теории активных ансамблей.

3. Произведен расчет десяти адсорбентов-носителей.

Определены: размер элементарных кристаллов, степень экранирования, полная поверхность (свободная + экранирования) на 1 см³ монокристаллического адсорбента.

4. Найдено, что между свободной поверхностью различных адсорбентов S' и степенью их экранирования $\varkappa$ существует линейная зависимость:

$$S' = S'_0 (1 - \varkappa),$$

где S'_0 — полная поверхность, равная 1350 м²/см³ адсорбента, причем это соотношение охватывает как активные угли разных сортов, так и адсорбенты иной химической природы (алюмогель, окись магния). Отсюда следует, что полная поверхность различных дисперсных адсорбентов представляет величину близкую (1300—1400 м²/см³ адсорб.) и что различие в свободной поверхности обусловливается главным образом разницей в степени экранирования элементарных кристаллов.

5. Намечены основы термодинамической теории генезиса дисперсных носителей, выражающей степень экранирования и свободную поверхность, как функцию свободной энергии генезиса адсорбента δF, определяемой разностью кристаллизационного $\varphi_{крист.}$ и диспергирующего $\varphi_{дисп.}$ потенциалов:

$$\varkappa = \frac{1}{1 + e^{-\frac{\delta F}{RT}}} \quad \text{и} \quad S' = S'_0 \frac{1}{1 + e^{\frac{\delta F}{RT}}},$$

где $\delta F = \alpha (\varphi_{крист.} - \varphi_{дисп.})$.

На основании $\varkappa$ вычислены свободные энергии генезиса различных адсорбентов.

6. Показано, что уравнение для свободной поверхности S' способно количественно описать опытные данные.

Найдено, что, в среднем для дисперсных адсорбентов выполняется соотношение $\varphi_{крист.} \cong \varphi_{диспер.}$

Московский ордена Ленина государственный университет им. М. В. Ломоносова
Лаборатория катализа и газовой электрохимии
Москва

Поступила
8.II.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Кобозев, Журн. физ. хим., **13**, 1, 27, 1939; **14**, 663, 1940; **19**, 48, 1945 **19**, 142, 1945; **21**, 1413, 1947
2. C. G. Darwin, Phil. Mag., **XVI**, 27, 675, 1914; Phil. Mag., VI, 43, 800, 1922.
3. W. L. Bragg, C. G. Darwin a. R. W., James, Phil. Mag., VII, 1, 897, 1926; M. Renninger, Z. Kristall., A., 89, 344, 1934; P. Ewald и. M. Renninger, Phys. Z., 36, 834
4. А. Ф. Иоффе и М. В. Кирпичева, Phil. Mag., VI, 43, 204, 1922.
5. A. Goetz, Proc. Acad. Sc., **16**, 99, 1930.
6 A. Smekal, Phys. Z., **26**, 707, 1925; Phys. Z., **27**, 837, 1926; Z. Phys., **55**, 289, 1929; см. также Hd. Physik, **XXIV**, 2, 1933.
7. F. Zwicky, Proc. Nat. Acad. Sc U. S A., **A 121**, 247, 1928; Phys. Rev., 40, 62, 1932.
8. Ю. Л. Клячко, Успехи химии, 8, **9**, 1314, 1938; А. Х. Брегер, ibid. **9**, 2—3, 165, 1940.
9. Н. А. Решетовская и Н. И. Кобозев, Журн. физ. хим., **23**, 4, 388, 1949.
10. И. А. Зубович, диссерт., 1945; Журн. физ. хим., **19**, 48, 1945.
11. А. В. Фрост и Ю. П. Лапин, Вестник Моск. гос. универ., № 1, 95, 1946.
12. Л. А. Николаев и Н. И. Кобозев, Журн. физ. хим., **20**, 145, 1946.
13. Л. М. Лившиц, О. М. Гайсинская. Дипломная работа. Химфак МГУ, 1948 г.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РОДАНИДА АММОНИЯ

З. В. Звонкова и Г. С. Жданов

При изучении структуры комплексных роданидов значительный интерес представляют данные по строению иона родана и ковалентной группы родана. В рентгенографических работах по этому вопросу приводятся либо недостаточные, либо неправильные данные. В исследованиях кристаллической структуры комплексных роданидов $(NH_4)_2Pt(SCN)_6$ и его аналогов, в которых аммоний замещен на калий или рубидий (1) и $CoHg(SCN)_4$ (2), не определены координаты легких атомов азота и углерода. В структурной работе по исследованию простого роданида KSCN (3) дана принципиальная расшифровка структуры методом геометрического анализа без рентгенографической проверки параметров атомов азота и углерода. В работах по исследованию изоморфных соединений KSCN и TlSCN (4), предпринятых для определения строения иона родана, применение метода проб и ошибок к определению параметров атомов азота и углерода привело к невероятным величинам межатомных расстояний и валентного угла в ионе родана.

Для определения конфигурации иона родана мы применили прямой метод рентгенографического анализа, используя наличие в ионе SCN^- полутяжелого атома S для построения функции Паттерсона. Применение F^2-рядов позволило непосредственно определить координаты всех атомов структуры NH_4SCN.

Определение элементарной ячейки и пространственной группы

Кристаллы NH_4SCN обладают пластинчатым габитусом. По кристаллографическим данным Госнера в кристалле NH_4SCN отношение осей 2,035 : 1 : 2,367 и моноклинный угол 117°2′. Эти данные не соответствуют нашим гониометрическим и рентгенографическим измерениям. Моноклинная сингония кристалла подтверждена по лауэграммам. Лауэграммы, снятые по нормали к плоскости (001) и по оси [010], обнаруживают, соответственно, вертикальную плоскость симметрии и центр симметрии. Кристаллы имеют большую склонность к срастанию и двойникованию.

Элементарная ячейка установлена аналитическим расчетом по рентгенограммам колебания:

$$a = 4,3; \quad b = 7,2; \quad c = 13,0 \text{ Å}; \quad \beta = 97° 40'.$$

Индицирование вейссенбергограмм привело к однозначному выбору пространственной группы $C_{2h}^5 - P^{2_1}/C$ по погасаниям. Наблюдаются следующие интерференции: *hkl* любые, *hol* только при $l = 2n$ и *oko* — при $k = 2n$.

При использовании значения плотности кристалла по литературным данным $\sigma_{пики} = 1,30$, получено число молекул в элементарной ячейке $z = 4$. Отсюда $\sigma_x = 1,26$.

Анализ векторных моделей и определение атомных конфигураций

Пространственная группа $C_{2h}^5 - P^{2_1}/C$ имеет четыре двухкратных частных комплекса и один четырехкратный общий комплекс. Принимая

Экспериментальные структурные множители $F^2(hl)$ и $F^2(kl)$

hl	F^2
02	24
04	54
06	0
08	58
010	75
012	23
014	11
10	147
12	62
14	7,4
16	75
18	128
1,10	24
1,12	15

hl	F^2
$\overline{1}2$	0
$\overline{1}4$	178
$\overline{1}6$	55
$\overline{1}8$	188
$\overline{1}$,10	54
$\overline{1}$,12	0
20	162
22	100
24	50
26	5,2
28	17
2.10	40
2.12	0
$\overline{2}2$	62

hl	F^2
$\overline{2}4$	0
$\overline{2}6$	94
$\overline{2}8$	27
$\overline{2}$,10	89
$\overline{2}$,12	33
30	22
32	89
34	0
36	70
38	0
3,10	0
$\overline{3}2$	23
$\overline{3}4$	33
$\overline{3}6$	5,0

hl	F^2
$\overline{3}8$	94
$\overline{3}$,10	100
40	16
42	12
44	0
46	0
48	0
4,10	0
$\overline{4}2$	33
$\overline{4}4$	0
$\overline{4}6$	11
$\overline{4}8$	24
$\overline{4}$,10	18

kl	F^2
02	18
04	76
06	0
08	58
0 10	75
0.12	33
0,14	11
0,16	13
11	5,9
12	12
13	91
14	15
15	99
16	46
17	36
18	0
19	0
1,10	0
1,11	22
1,12	0
1,13	27
1.14	11
1,15	16
20	3,6
21	45
22	149
23	11
24	40

kl	F^2
25	42
26	68
27	20
28	63
29	0
2.10	40
2,11	22
2,12	13
2,13	5
31	48
32	0
33	40
34	32
35	50
36	2
37	63
38	3,1
39	0
3,10	0
3,11	12
3 12	9,5
3,13	21
3,14	0
3,15	6,3
40	64
41	5,8
42	35
43	26

kl	F^2
44	7,0
45	11
46	11
47	71
48	55
49	15
4 10	12
4,11	4,8
4,12	5,3
51	0
52	14
53	31
54	12
55	38
56	13
57	4.0
58	4,2
59	4,4
5.10	4,8
5.11	11
5,12	5.6
5,13	8,8
60	66
61	25
62	9,7
63	6,9
64	4.0
65	4,0

kl	F^2
66	0
67	0
68	6,4
69	14
6.10	15
6.11	8,2
6.12	8,8
71	4,0
72	12
73	4,2
74	6.0
75	9,0
76	6,7
77	7,0
80	0
81	13
82	7,0
83	5,0
84	7,0
85	0
86	0
87	0
88	6,4

во внимание отсутствие центра симметрии в обеих структурных группах NH_4^+ и SCN^-, составляющих кристалл NH_4SCN, исключаем двухкратные комплексы и для дальнейшего анализа оставляем только одно возможное расположение, соответствующее четырехкратному комплексу (*e*). 4 : (*e*), $x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, z; \bar{x}, {}^1/_2 + y, {}^1/_2 - z; x, {}^1/_2 - y, {}^1/_2 + z;$ следовательно, атом азота иона аммония и атомы серы, азота и углерода иона родана занимают комплекс (*e*) с общим числом параметров, подлежащих определению, 12. Эти параметры установлены посредством построения $F^2(hol)$-и F^2 (okl)-рядов.

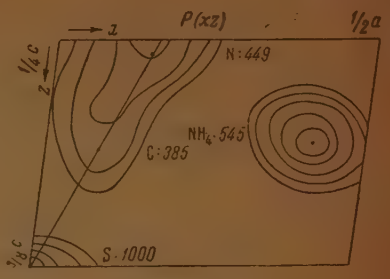


Рис. 1

Интенсивности, необходимые для построения рядов, были определены визуально с помощью шкал с марками почернения по вейссенбергограммам, снятым с излучениями меди и молибдена. Усредненные значения структурных множителей F^2 приведены в таблице.

Функция $P(xyz) = \sum\sum\sum_{h,k,l=-\infty}^{+\infty} F^2(hkl) \cos 2\pi(hx + ky + lz)$ имеет максимумы в точках, расстояния которых от начала координат соответствуют векторам межатомных расстояний. В случае пространственной группы $C_{2h}^5 - P^{2_1}/C$, ввиду наличия четырех векторов межатомных расстояний для каждой пары атомов S — S, S — NH_4, S — N и S — C, на векторной модели присутствуют четыре вычисленные максимумы функции $P(xyz)$ с координатами X, Y, Z, обозначенные химическим символом атомов с соответствующим числовым индексом:

	X	Y	Z
1	$x_s - x_i$	$y_s - y_i$	$z_s - z_i$
2	$1 - x_s - x_i$	${}^1/_2 - y_s + y_i$	${}^1/_2 - z_i - z_s$
3	$1 - x_s - x_i$	${}^1/_2 - y_s - y_i$	${}^1/_2 + z_s - z_i$
4	$x_s - x_i$	$1 - y_s - y_i$	$1 - z_s - z_i$,

где x_s, y_s, z_s — координаты атома серы и x_i, y_i, z_i — координаты другого атома.

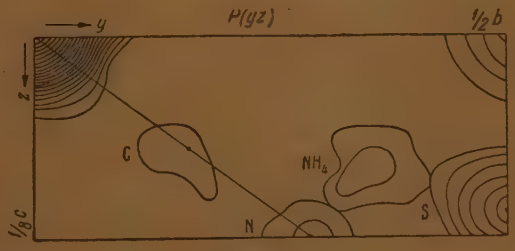


Рис. 2

Положения и веса максимумов даны на проекциях экспериментальной функции $P(xz)$ и $P(yz)$ (рис. 1 и 2). Линейная конфигурация иона SCN^- видна по экспериментальным векторным моделям. Далее, по найденным координатам X, Y, Z максимумов функции $P(xyz)$ можно вычислить координаты x, y, z всех атомов структуры.

Построение проекций электронной плотности

Из найденных значений координат атомов были вычислены знаки структурных амплитуд для построения F-рядов. Проекции электронной плотности подтверждают данные векторных моделей и позволяют более отчетливо выделить атом углерода. Внешние изолинии, ограничивающие пики, характеризуют максимальную величину фона. Проекции электронной плотности $\rho(xz)$ и $\rho(yz)$ в пределах $^1/_4$ элементарной ячейки даны на рис. 3 и 4.

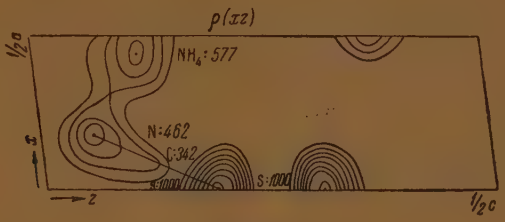


Рис. 3

Использование коротковолнового излучения не способствовало значительному увеличению числа членов ряда, вероятно, из-за быстрого угасания интерференций высоких порядков, ввиду неупорядоченного расположения атомов при тепловых колебаниях. Однако интенсивности рефлексов рентгенограмм, снятых с Cu- и Mo-излучениями, были применены при построении рядов для повышения средней точности в определении координат атомов.

Анализ степени точности определения параметров атомов по данным F- и F^2-рядов приведен для случая определения параметра z атома серы

Данные F-рядов	данные F^2-рядов
параметр z_s	параметр z_s
0,1936	0,1927
0,1940	0,1942
0,1942	0,1950
0,1945	0,1966
0,1947	0,1973
0,1960	
$z_{ср} = 0,1945$	$z_{ср} = 0,1951$

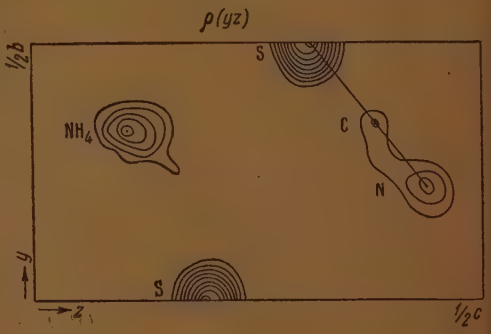


Рис. 4

Отсюда средняя точность определения параметра z атома серы $0,1948 \pm 0,0003$.

Описание структуры

Таким образом определены усредненные координаты атомов структуры NH_4SCN

S (0,992; 0; 0,195) NH_4 (0,442; 0,333; 0,111) N (0,165; 0,714; 0,061) C (0,086; 0,840; 0,120).

Распределение ионов аммония и ионов родана в структуре роданида аммония показано в виде проекции ряда элементарных ячеек вдоль оси [100] и [010] (рис. 5 и 6). Вокруг каждого иона аммония расположены два атома азота на расстояниях 2,99 и 3,08 Å, соответствующих

водородным связям NH...N, и два атома серы на расстояниях 3,34 Å, соответствующих ионным связям. Каждый атом азота и серы координационно связан с двумя ионами аммония.

Сложный тип структуры кристалла роданида аммония обусловлен упаковкой структурных частиц с более низкой симметрией, чем симметрия шара. Для выявления природы химической связи интересно проследить за изменением типа структуры по мере понижения симметрии структурных частиц, образующих кристалл. Это сопоставление следует провести для кристаллических структур KN_3, KSCN, NH_4N_3 и NH_4SCN.

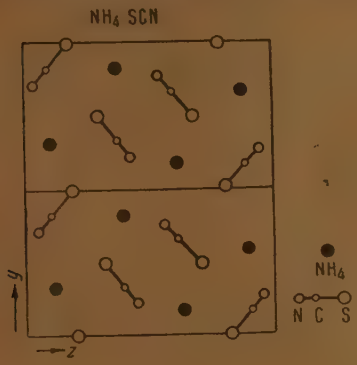


Рис. 5

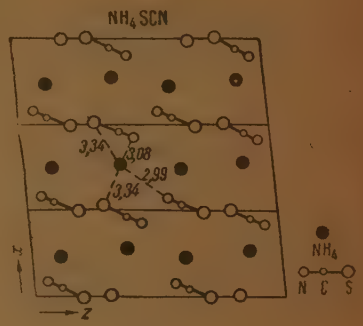


Рис. 6

В основном выбор структуры для азида калия и роданида калия обязан ионному характеру связей. Тетрагональный кристалл азида калия [5] обладает сходной с хлоридом цезия структурой, с той только разницей, что замена сферически симметричного иона хлора на линейный центросимметричный ион азида расширяет размеры элементарной ячейки в плоскости, перпендикулярной к оси $C(a_t = \frac{a_0}{\sqrt{2}} = 6{,}09$ Å и $C_t = 7{,}06$ Å). В ромбическом кристалле роданида калия [3] последующая замена иона азида

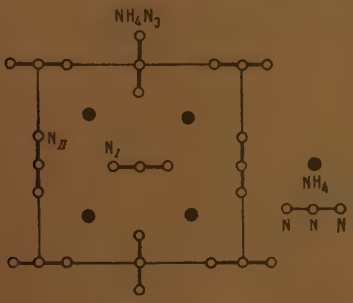


Рис. 7

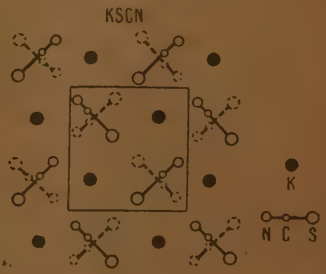


Рис. 8

на изоэлектронный асимметричный ион родана также приводит к изменению элементов симметрии кристалла, совместимому с подобием в структурах. По данным геометрического анализа ионы родана располагаются в плоскости симметрии, своеобразно окружая ион калия двумя группами из четырех атомов одного сорта без чередования атомов серы и азота. Иллюстрация структуры роданида калия (пространственная группа D_{2h}^{11}—$Pbcm$) дана на рис. 8, показывающем проекцию элементарной ячейки вдоль оси [001] ($C = 7{,}58$Å) на плоскость (001) ($a = 6{,}63$ Å и $b = 6{,}66$Å).

При замещении в азиде калия ионов калия ионами аммония, наряду с понижением кристаллографической симметрии, происходит изменение типа структуры в данном случае в силу направленности водородных связей NH...N к вершинам тетраэдра. Если в азиде калия каждый ион калия окружен восемью атомами азота, расположенными на равных расстояниях по вершинам деформированного скрученного куба, то для образования четырех связей, направленных примерно под тетраэдрическими углами, в азиде аммония сначала следует поместить атомы азота по вершинам правильной квадратной призмы посредством замены двухслойной упаковки ионов азида вдоль оси C на однослойную упаковку и затем приблизить четыре атома азота к иону аммония. Причем период идентичности вдоль оси C вдвое уменьшится и получатся условия симметрии ромбического кристалла. Проекция элементарной ячейки азида аммония вдоль оси [001] ($C = 3{,}80$ Å) на плоскость (001) ($a = 8{,}93$ Å и $b = 8{,}64$ Å) показана на рис. 7.

Указанные атомы азота N_I и N_{II} занимают нижеследующие комплексы пространственной группы D^7_{2h} — $Pmcn$:

$$2\,N_I : (a)\ 000;\ {}^1/_2\,{}^1/_2\,0;\ 2\,N_{II} : (b)\ {}^1/_2 00,\ 0\,{}^1/_2\,0$$
$$4\,N_I : (e) \pm (w00;\ {}^1/_2 + w\,{}^1/_2\,0)\ 4\,N_{II} : (h) \pm ({}^1/_2\,uv;\ 0\,{}^1/_2 - uv)$$
$$4\,NH_4 : (g) \pm ({}^1/_4\,{}^1/_4\,z;\ {}^3/_4\,{}^1/_4\,z),$$

где параметры имеют следующие значения: $w = 0{,}131 \pm 0{,}002$, $u = 0{,}123 \pm 0{,}002$, $v = 0{,}120 \pm 0{,}007$ и $z = 0{,}533 \pm 0{,}003$ (6). Так как атомы азота N_I и N_{II} структурно неэквивалентны, то из четырех атомов азота, образующих водородную связь, два атома N_I удалены от иона аммония на расстояние 2,99 Å и два атома N_{II} — на расстояние 2,94 Å. Кроме того, ион аммония соединен ионной связью с четырьмя ближайшими атомами азота, находящимися в среднем на расстоянии 3,20 Å. Общее координационное число равно восьми.

Отмеченные выше кристаллохимические закономерности, основанные на представлении о понижении общей симметрии кристалла при одновременном сосуществовании ионных и водородных связей между отдельными атомами (например структура NH_4N_3), наряду с сохранением аналогичных мотивов построения структуры, а именно, своеобразной координации атомов серы и азота вокруг катиона (например, структура KSCN), могут быть применены при построении структуры роданида аммония. Эти примеры показывают, что характер химической связи в кристалле NH_4SCN при чисто качественном описании структуры можно пояснить сравнением проекции кристалла NH_4SCN по оси [100] (рис. 5) и проекции по оси [010] (рис. 6), соответственно, с проекцией кристалла NH_4N_3 по оси [001] (рис. 7) и с проекцией кристалла KSCN по оси [001] (рис. 8).

Соединение двух структурных групп с пониженной симметрией NH_4^+ и SCN^- привело к моноклинной симметрии кристалла NH_4SCN и, следовательно, к дальнейшему дифференцированию межатомных расстояний. В общем случае в пространственной группе C^5_{2h} — P^{2_1}/C не может быть двух равных межатомных расстояний, подобных тем, какие наблюдались в азиде аммония. Последовательное обсуждение кристаллических структур NH_4N_3, KSCN и NH_4SCN показывает изменение типа структуры, а следовательно, и типа химической связи. На это указывает тот факт, что наибольшее координационное число в структуре NH_4SCN вдвое меньше, чем в структурах NH_4N_3 и KSCN. Структура роданида аммония является довольно сложной слоистой структурой, и эта сложность обусловлена прежде всего упаковкой ионов родана, атом азота которого имеет значительно более электроотрицательный характер и в то же время обладает значительно меньшим размером радиуса, чем атом серы. Решетка кристалла роданида аммония состоит из слоев ионов аммония и ионов родана, соединенных электростатическим взаимодействием и водородными связями.

Строение иона родана

В рентгенографических исследованиях роданида калия [3], [4] из недостаточно обоснованного расчета интенсивностей были получены неточные данные по строению иона родана. Например, по данным Клюга [3] межатомное расстояние S — C 1,78 Å близко к расстоянию, ожидаемому для одинарной ковалентной связи серы с углеродом, между тем как по данным Бюссема, Гюнтера и Тюбина [4] межатомное расстояние S — C 2,12 Å или 2,27 Å выходит за пределы расстояний, ожидаемых для серы и углерода, соединенных ковалентной связью.

В данной работе удалось наиболее точно определить строение иона родана. Наши рентгенографические данные по межатомным расстояниям в ионе родана S — C 1,59 Å и C — N 1,25 Å подтверждают квантовохимические представления о возможных валентных структурах иона родана

$$S=C=\bar{N} \qquad \bar{S}-C\equiv N \qquad \overset{+}{S}\equiv C-\overset{--}{N}.$$

Найденные межатомные расстояния согласуются с расстояниями, вычисленными в предположении, что структуры с разной кратностью связей представлены с собственным весом. Эти расстояния соответствуют также межатомным расстояниям, полученным из спектроскопических данных для молекулы HNCS [7].

Выводы

Установлена кристаллическая структура NH_4SCN. Элементарная ячейка моноклинная $a = 4{,}3$; $b = 7{,}2$; $c = 13{,}0$ Å; $\beta = 97°40'$, число молекул в элементарной ячейке $z = 4$. Пространственная группа $C_{2h}^5 - P^{2_1}/C$.

Координаты атомов:

S : (0,992; 0; 0,195),
N : (0,165; 0,714; 0,061),
C : (0,086; 0,840; 0,120),
NH_4 : (0,442; 0,333; 0,111).

Найденная структура сопоставлена со структурами KN_3, KSCN, NH_4N_3. Указаны некоторые закономерности, присущие структурам с трехатомными линейными группами. Определено наиболее точно строение иона родана.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Рентгеновская лаборатория
Москва

Поступила
9.VI.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. S. B. Hendricks, H. E. Mervin, Am. J. Sci., 15, 487, 1928.
2. J. W. Jeffrey, Nature, 159, 610, 1947.
3. H. P. Klug, Z. Kristallogr., 85, 214, 1933.
4. W. Büssem, P. Günter, R. Tubin, Z. physik. Chem., 24, 1, 1934.
5. S. B. Hendricks, L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., 7, 2904, 1925.
6. L. K. Frevel, Z. Kristallogr., 94, 197, 1936.
7. C. I. Beard, B. P. Bailey. J. Chem. Phys. 15, 762, 1947.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ВЫСОКОПОЛИМЕРНЫХ ВЕЩЕСТВ

В. Л. Карпов и В. А. Каргин

В настоящее время в литературе установилась тенденция при структурных исследованиях высокополимерных веществ рассматривать вопрос об их фазовом состоянии, пользуясь представлениями, разработанными для систем, построенных из молекул малого молекулярного веса. На основании данных рентгеновского или электронографического анализа высокополимерные вещества подразделяют на аморфные и кристаллические, в зависимости от характера получаемых диффракционных картин. При этом руководствуются качественной оценкой ширины и размытости диффракционных линий. В случае широких размытых диффракционных линий полимер относят к аморфным и его структуру считают подобной структуре низкомолекулярной жидкости, в которой существует ближний порядок, но не осуществляется дальний; для полимеров, дающих картины с узкими линиями или дающих текстурдиаграмму при растяжении, принимается кристаллическое состояние, в котором, наряду с ближним порядком, осуществляется и дальний порядок, с той, однако, оговоркой, что вместе с кристаллической фазой в определенном количественном соотношении присутствует и аморфная часть.

Нередко при этом в дальнейшем ходе структурного анализа без детального рассмотрения вопроса о фазовом состоянии рассчитываются параметры кристаллической решетки и геометрическое расположение атомов таким же образом, как это делается для кристаллов низкомолекулярных веществ [1].

Подобный подход при определении фазового состояния на основе представлений, развитых для низкомолекулярных веществ, не учитывает существенных особенностей полимеров. Высокомолекулярные вещества построены из линейных цепных молекул, содержащих десятки тысяч атомов. При этом атомы в молекуле фиксированы на определенных расстояниях друг от друга ковалентными химическими связями. Таким образом, в линейной молекуле полимера осуществляется практически (во всяком случае в той же мере, как и в реальном кристалле) дальний порядок. Этот порядок может нарушаться изгибанием молекулярной цепи за счет вращения около ординарных связей, однако он во всяком случае должен реализоваться в пределах сегментов. Для жестких молекул (например, многих полимеров винилового ряда, целлюлозы и др.) с большой величиной сегмента, измеряемой сотнями и тысячами атомов, порядок по цепи устанавливается на расстояниях в десятки и сотни раз больших, чем в низкомолекулярных жидкостях. Вращательные колебания соседних звеньев в цепи могут быть учтены, как поправки на температурный фактор. Упаковка таких молекул может давать ближний порядок и не давать дальнего, что характерно для аморфно-жидких полимеров. Очевидно, что степень и характер упорядоченности в таких системах будут отличаться от упорядоченности в низкомолекулярной жидкости наличием дальнего порядка по отдельным цепным молекулам, при отсутствии дальнего порядка для атомов, принадлежащих разным молекулам. Способность ряда полимерных веществ давать текстурдиаграмму при растяжении истолковывают обычно как кристаллизацию при растяжении. Однако благодаря наличию

в цепных молекулах дальнего порядка по цепи текстурдиаграммы могут появляться в ряде случаев и без образования новой кристаллической фазы, за счет ориентации молекул (или сегментов) в некотором угловом интервале, как это было показано в ряде работ [2].

Благодаря указанной особенности строения полимеров при определении их фазового состояния не так просто решить на основании экспериментальных данных, даваемых рентгеновским или электронографическим методами, имеем ли мы дело в том или другом случае с очень дефектным кристаллом или хорошо упорядоченной жидкостью. Возможно, что и самая постановка этого вопроса, за исключением крайних случаев, теряет смысл. Нам представляется, что для решения вопроса о фазовом состоянии высокополимерных веществ целесообразно ввести характеристику, которая давала бы количественную меру упорядоченности системы на основании экспериментальных данных, доставляемых структурными методами. В основу такой характеристики нами кладется зависимость полуширины линии от длины волны применяемого излучения.

В ряде работ ранее делались многочисленные попытки определить по полуширине размытых диффракционных колец размеры микрокристалликов, пользуясь уравнениями Селякова, Лауэ или Шерера и других, связывающими размеры кристаллика с полушириной интерференционного максимума и условиями опыта (длина волны применяемого излучения, угол отражения, размеры камеры и препарата, его способность поглощать излучение и др.).

Подобные расчеты могут иметь физический смысл, если однозначно решается вопрос о наличии кристаллической фазы. В случае, если кристаллической фазы нет, вычисление размеров кристалликов теряет смысл.

На основании кинематической теории рассеяния выведен ряд уравнений, связывающих полуширину интерференционного максимума с размерами кристаллика, имеющих различный вид в зависимости от условий эксперимента. Для параллельного пучка лучей и не поглощающего излучения материала общий характер зависимости может быть выражен следующим соотношением:

$$\frac{\bar{B}}{R} = \frac{\lambda}{\cos\theta/2} \cdot F(hkl,\ \Delta_1,\ \Delta_2,\ \Delta_3), \qquad (1)$$

где $\bar{B} = B - b$ — измеренная полуширина с поправкой b на ширину первичного пучка лучей, λ — длина волны, R — расстояние от препарата до диффракционной линии на фотопластинке, а $F(hkl, \Delta_1, \Delta_2, \Delta_3)$ — функция от миллеровских индексов и линейных размеров кристалликов (Δ_i) по трем осям, вид которой определяется симметрией кристалла*. Величина B измеряется непосредственно по снимку и определяется уравнением

$$B = \frac{1}{I_0} \int_{-\infty}^{+\infty} I(\theta)\, d\theta,$$

где интеграл дает площадь под кривой в области максимума интенсивности, а I_θ — максимальное значение интенсивности в этой области.

Величину поправки b можно определить экспериментально по полуширотам снимков от поликристаллов с заведомо крупными кристалликами ($>10^{-5}$ см), не дающими расширения линий за счет диффракции, или же нахождением экспериментальной зависимости B от $\sec\theta/2$ и экстраполяцией к значению $\sec\theta/2 = 1$.

Нами сделано предположение, что если характер зависимости, связывающей полуширину линии с длиной волны применяемого излучения,

* Функция имеет размерность обратной длины.

другой, чем даваемый кинематической теорией рассеяния для кристаллов, то полимер не обладает правильным кристаллическим строением.

Произведя снимки одного и того же объекта при различных длинах волн, но при прочих равных условиях, можно проверить характер зависимости полуширины от длины волны. Если сделаны два снимка при длинах волн λ_1 и λ_2, причем $\lambda_1 \gg \lambda_2$, то, пользуясь общим соотношением (1), можно найти отношение полуширот, характерное для кристаллов:

$$\frac{\bar{B}_1 \cdot R_2}{\bar{B}_2 \cdot R_1} = \frac{\lambda_1 \cos \theta_2/2}{\lambda_2 \cos \theta_1/2}. \tag{2}$$

Если $R_1 = R_2$ и $\theta_2/2$ мало и можно принять $\cos \theta_2/2 \approx 1$, то

$$\frac{\bar{B}_1}{\bar{B}_2} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \cdot \frac{1}{\cos \theta_1/2}.$$

Величины λ и $\theta/2$ связаны между собой уравнением Брэгга — Вульфа, поэтому меньшие значения λ дают соответственно меньшие значения угла $\theta/2$, т. е. при переходе от большей длины волны к меньшей все диффракционное изображение уменьшается (если расстояние от препарата до фотопластинки L остается неизменным) и соответственно сокращаются полушироты линий. Если расстояние L для снимка, сделанного с меньшей длиной волны λ_2, увеличить настолько, чтобы диаметры диффракционных колец на обоих снимках стали одинаковы, то отношение линейных полуширот для снимка на плоской пластинке определится соотношением:

$$\frac{\bar{B}_1}{\bar{B}_2} \approx 1 + \operatorname{tg}^2 \theta_1/2 = \sec^2 \theta_1/2. \tag{3}$$

В случае цилиндрической пленки

$$\frac{\bar{B}_1}{\bar{B}_2} \approx \frac{\operatorname{tg} \theta_1/2}{\theta_1/2}. \tag{4}$$

Оба соотношения показывают, что отношение линейных полуширот в этих условиях растет с углом рассеяния $\theta_1/2$. Оба соотношения являются приближенными в том смысле, что при выводе принято значение $\cos^2 \theta_2/2 = 1$ (для наших конкретных экспериментальных условий $\cos^2 \theta_2/2$ отличается от 1 менее чем на 0,005). В первом случае (для плоского снимка) рост отношения $\frac{\bar{B}_1}{\bar{B}_2}$ с увеличением угла $\theta_1/2$ идет быстрее, чем во втором, так как $\sec^2\theta_1/2$ растет быстрее, чем отношение $\operatorname{tg}\theta_1/2/\theta_1/2$. Оба соотношения показывают зависимость полуширины от длины волны падающего излучения соответственно для плоского и для цилиндрического снимков, так как угол $\theta_1/2$ растет с длиной волны при прочих равных условиях. Эту зависимость можно представить в явной форме; для плоского снимка отношение линейных полуширот:

$$\frac{\bar{B}_1}{\bar{B}_2} \approx \frac{4\,d^2}{4d^2 - \lambda_1^2} \tag{5}$$

при условии, что расстояния R_1 и R_2 выбраны таким образом, что диаметры диффракционных колец на снимках одинаковы (d — величина межплоскостного расстояния для выбранной диффракционной линии).

Таким образом, диффракционные картины рассеяния рентгеновых лучей (или электронов) от кристаллических объектов, полученные при различных длинах волн (причем $\lambda_1 \gg \lambda_2$), будут иметь различные полушироты линий в соответствии с приведенными соотношениями.

Эта зависимость характерна для кристаллических объектов. Нами предпринята попытка проверить, соблюдается ли эта зависимость в случае

высокополимерных веществ, и каковы отклонения от нее. Приведенный в экспериментальной части материал служит иллюстрацией предлагаемого метода определения степени упорядоченности в полимерах.

Экспериментальная часть

Рентгенограммы получались в камере с плоской кассетой и расстоянием от препарата до пластинки ~3,5 см на медном излучении K_α ($\lambda_1 = 1{,}54$ Å). Одновременно получались электронограммы от тех же объектов при длинах волн порядка 0,06 Å при расстояниях от препарата до объекта ~70 см.

Полуширoты линий на электронограммах измерялись с помощью визуального микрофотометра Гартмана. Благодаря способности глаза (служившего инструментом сравнения) адаптироваться в широкой области почернений этот метод дает возможность микрофотометрирования электронограмм с диффузными линиями во всем диапазоне почернений.

Кроме того, это же обстоятельство (высокая чувствительность глаза в широкой области почернений) обусловливает более отчетливое выявление максимумов на электронограммах, в то время как микрофотометры с фотоэлементом показывают их просто в виде ступенек на крутопадающем фоне.

Предварительно нами была предпринята экспериментальная проверка зависимости полуширины линии от длины волны для заведомо кристаллических объектов. Исследовались осадки рубиново-красного коллоидного раствора золота, приготовленного по Зигмонди (с раствором белого фосфора). Были получены микрофотограммы рентгеновских и электронных диффракционных картин, одновременно получались снимки на электронном микроскопе. Поправка b определялась по снимкам крупнокристаллических веществ (NaCl, парафин), не дававших расширения линии за счет диффракции. Результаты для двух коллоидных растворов золота приведены в таблице:

	Линия	$B_р - b_р$ в мм	$B_{эл} - b_{эл}$ в мм	$\frac{\overline{B}_р}{L_р}$	$\frac{\overline{B}_{эл}}{L_{эл}}$
1	2	3	4	5	6
Золь золота № 1 . .	111	0,4	0,25	0,013	0,00036
Золь золота № 2 . .	111	0,4	0,4	0,011	0,00057

Здесь индексы р и эл указывают на рентгенографические или электронографические данные. $L_р$ и $L_{эл}$ — соответственно расстояния от препарата до фотопластинки. Последние два столбца дают угловые полуширoты линий на рентгенограмме и электронограмме. В наших условиях удобнее было сравнивать угловые полуширoты, а не линейные, так как $L_р$ и $L_{эл}$ не подобраны таким образом, чтобы диаметры колец для одной и той же линии на рентгенограмме и электронограмме точно совпадали. Отношение угловых полуширoт для плоских снимков определяется выражением:

$$\frac{B_р L_{эл}}{B_{эл} L_р} = \frac{\lambda_р}{\lambda_{эл}} \frac{1}{\cos^2 \theta_р/2} \qquad (6)$$

Ниже приведены значения этих отношений, найденные для кристалликов двух коллоидных растворов золота, а также вычисленные для тех же условий по соотношению (6). Кроме того, приведены вычисленные по этим данным средние значения линейных размеров кристалликов и результаты измерений средних размеров по электронно-микроскопическим снимкам тех же объектов.

	$\frac{\overline{B}_р \cdot L_{эл}}{\overline{B}_{эл} \cdot L_р}$	$\frac{\lambda_р}{\lambda_{эл}} \cdot \frac{1}{\cos^2\theta_р/2}$ для линии 111	Средние линейные размеры частиц		
			по рентгенограммам в Å	по электронограммам в Å	по снимкам на электронном микроскопе в Å
Золь № 1 . . .	36	30	118	166	180
Золь № 2 . . .	20		140	105	

Из приведенных данных видно, что для кристаллов кубической симметрии с линейными размерами порядка 100—200 Å отношение полуширот соответствует в первом приближении рассмотренной нами закономерности. Некоторое расхождение в значениях найденных и вычисленных отношений может быть связано с неполным соблюдением условий эксперимента, требуемых при применении общего выражения (1) (в частности, заметная величина поглощения в слоях золота).

Подобные же измерения с вычислением отношений угловых полуширот были проведены для рентгенограмм и электронограмм некоторых полимеров по микрофотометрическим данным. Результаты приведены ниже.

Вещество	$\overline{B}_р$ в мм	$\overline{B}_{эл}$ мм	$\frac{\overline{B}_р}{L_р}$	$\frac{\overline{B}_{эл}}{L_{эл}}$	$\frac{\overline{B}_р L_{эл}}{\overline{B}_{эл} L_р}$	То же, вычисленное для кристаллов
1	2	3	4	5	6	7
Поливиниловый спирт	0,2	2,3	0,007	0,003	2,3	30
Полистирол	1,6	4,3	0,054	0,006	8	
Полихлорвинил	1,3	1,9	0,023	0,0027	7	
Иодкаучук	1,3	2,1	0,036	0,003	13	
Полиэтен	0	0	—	—	—	

Значения отношений угловых полуширот, найденные для исследованных полимеров (за исключением полиэтена) оказываются в несколько раз меньшими, чем ожидаемое значение, вычисленное в предположении существования кристаллической фазы (столбец 7). Если для микрокристалликов золота отношения вычисленного значения к найденным составили 0,83 и 1,5, то для полимеров они отличаются в несколько раз или даже на порядок величины (13,1; 3,8; 4,3 и 2,3). Это указывает на отсутствие в данном случае характерной для микрокристаллической фазы зависимости полуширины линии от длины волны. Другими словами, полушироты на электронограммах оказываются в несколько раз большими, чем это должно было бы быть, судя по размерам «кристалликов», вычисленным на основании рентгенограмм.

Соответствующие размеры кристалликов, вычисленные из электронограмм, оказываются в этом случае в несколько раз меньшими. Таким образом, в данном случае (для приведенных нами веществ) характерная для микрокристаллической фазы зависимость полуширины линии от длины волны не соблюдается, что должно быть истолковано как отсутствие микрокристаллической фазы.

Приведенные данные не характеризуют, конечно, в полной мере фазовое состояние широкого круга полимерных объектов, но служат экспериментальной проверкой нашего подхода к определению физического состояния полимеров на основании структурных данных. Вопрос о том, чем определяется ширина диффракционных максимумов при рассеянии

на таких частично упорядоченных системах, как аморфно-жидкие полимеры, остается открытым.

Следует отметить, что полиэтен, исследованный нами наряду с другими полимерами, показывает и на рентгенограммах и на электронограммах весьма тонкие линии. Полуширина этих линий в пределах точности наших измерений равна полуширине линий заведомо кристаллических объектов (таких как NaCl, LiCl, парафин и др.) с размерами кристалликов $>10^{-5}$ см и, следовательно, линии на рентгенограммах и электронограммах полиэтена не показывают расширения за счет диффракции на кристалликах малых размеров ($B = B - b = 0$). Поэтому для полиэтена нужно принять существование областей геометрически упорядоченного расположения молекул значительного размера (линейные размеры порядка $> 10^{-5}$ см).

Выводы

Рассмотренный характер зависимости полуширины диффракционной линии от длины волны применяемого излучения может быть использован для суждения о фазовом состоянии и, в частности, о фазовом состоянии полимеров.

Выведенные на основании элементарной кинематической теории соотношения между полушириной и длиной волны (или углом рассеяния) при сравнении с опытными данными соблюдаются в первом приближении для кристаллического объекта и расходятся в несколько раз в случае исследованных нами некоторых полимеров винилового ряда. Таким образом, для этих полимеров показано, что они не обладают микрокристаллическим строением.

Вместе с тем, благодаря существованию порядка по цепи (в пределах сегмента) подобные системы должны являться более упорядоченными, чем низкомолекулярные жидкости.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Лаборатория коллоидной химии
Москва

Поступила
9.VI.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Марк. Физика и химия целлюлозы 1935. H. Mark, Chem. Rev., **26**, № 2, 196, 1940.
2. В. А. Каргин и Н. В. Михайлова. Журн. физ. хим. 14, 195, 1940. Н. В. Михайлова. Диссертация, 1946. Н. В. Михайлова, В. А. Каргин, В. И. Елинек, Сборник докладов на 6-й конференции по высокомолекулярным соединениям, АН СССР, 281, 1949.

ПОЛЯРОГРАФИЯ И ТЕРМОДИНАМИКА

РАСТВОРИМОСТЬ И СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СЕЛЕНАТА СВИНЦА

А. Ф. Капустинский и Н. М. Селиванова

Современная термодинамика характеризуется привлечением новейших методов исследования химических равновесных систем. Возникший за последние годы полярографический метод нашел широкое применение в аналитической химии, а также в электрохимии.

Намечаются широкие перспективы его использования для разрешения вопросов химической термодинамики. Одним из таких путей является исследование растворимости в сочетании с соответствующей теоретической обработкой опытных данных. Настоящая работа посвящена осуществлению этого пути на примере селената свинца.

Экспериментальная часть

Для получения селената свинца мы пользовались в качестве исходных веществ селеном и нитратом свинца, дважды перекристаллизованным из бидестиллата. Хорошо измельченный селен окислялся кислородом в присутствии окислов азота [1]. Селенистый ангидрид окислялся в селеновую кислоту кипячением в 30%-ном растворе перекиси водорода с обратным холодильником [2]. Селенат свинца приготовлялся смешением стехиометрических количеств селеновой кислоты и нитрата свинца. Содержание свинца в полученном продукте по данным анализа составляло 59,0% против 59,1% от теоретического.

Рентгенограмма Дебая — Шерера селената свинца показала отличие его структуры от структуры сульфата свинца. В поле зрения микроскопа видны очень мелкие, однородные кристаллы, собранные в агрегаты. Двупреломление очень слабое. Показатель преломления больше 1,8, т. е. выходит за пределы обычного иммерсионного набора.

Согласно нашим опытам, равновесие растворимости селената свинца в воде (при размешивании в термостате) при 25° достигается крайне медленно — в течение 18—20 дней. Насыщенный раствор отстаивался в термостате, затем фильтровался через плотный бумажный фильтр. Первые порции фильтрата отбрасывались, а в последующих производилось определение свинца полярографическим методом.

Мы пользовались для работы полярографом модели Одесса-6. Период колебания гальванометра $T = 5{,}8$ сек, $R_{внутр.} = 256\Omega$, $R_{критич.} = 644\Omega$.

Полярографическое определение свинца производилось по методу, разработанному И. В. Тананаевым и И. Б. Мизецкой [3], при потенциале полуволны его 0,63 V. Предварительно была произведена калибровка полярографа на стандартном растворе нитрата свинца при различной чувствительности гальванометра.

Величина произведения растворимости селената свинца, полученная нами как средняя цифра при определении растворимости $PbSeO_4$ в чистой воде полярографическим методом, оказалась равной $1{,}56 \cdot 10^{-6}$.

Произведение активных концентраций ионов селената свинца вычислялось по формуле $La = \gamma^2 Lp$ и оказалось равным $1{,}19 \cdot 10^{-6}$. При этом мы

Таблица 1

Растворимость селената свинца в воде при 25° полярографическим методом

Время перемешивания	Объем исследуемого раствора в мл V	Чувствительность гальванометра S	Высота волны h при $S=1/20$	h* при $S=1/10$	мг $PbSeO_4$ в объеме V	Грам/моль / литр $PbSeO_4$	Lp $PbSeO_4$	Lp $PbSeO_4$ среднее
5 дн. . .	50	1/20	69	138	8,832	$1,01 \cdot 10^{-3}$	$1,02 \cdot 10^{-6}$	—
5 » . .	50	1/20	64	128	8,192	$0,93 \cdot 10^{-3}$	$0,854 \cdot 10^{-6}$	—
5 » . .	50	1/20	70	140	8,960	$1,02 \cdot 10^{-3}$	$1,04 \cdot 10^{-6}$	—
12 » . .	50	1/20	75	150	9,600	$1,09 \cdot 10^{-3}$	$1,19 \cdot 10^{-6}$	—
20 » . .	50	1/20	86	172	11,008	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$1,56 \cdot 10^{-6}$	—
20 » . .	50	1/20	87	174	11,136	$1,27 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-6}$	—
20 » . .	50	1/20	89	178	11,392	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$1,69 \cdot 10^{-6}$	—
20 » . .	50	1/20	86	172	11,008	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$1,56 \cdot 20^{-6}$	$1,56 \cdot 10^{-6}$
21 день . .	50	1/20	85	170	10,880	$1,24 \cdot 10^{-3}$	$1,64 \cdot 10^{-6}$	—

* Из калибровочных данных при $S = 1/10$ каждый миллиметр подъема h соответствует содержанию 0,0064 мг свинца.

приняли, что коэффициент активности $\gamma = 0,875$ (из аналогичных данных для сульфатов двухвалентных металлов [4]).

С помощью величины La вычислялась свободная энергия образования селената свинца из элементов в соответствии с аналогичными расчетами Келли для сульфата свинца, которые мы рассмотрим подробнее.

Теоретическая часть

Свободные энергии образования сульфата и селената свинца

Келли [5] вычислял свободную энергию образования сульфата свинца из элементов двумя путями: из термических данных и из данных растворимости.

Так, пользуясь величиной теплоты образования сульфата свинца $\Delta H = -218\,800$ кал [4] и значением энтропии $\Delta S_{298} = -86,0$ [6], он вычислил $\Delta F_{298} = -193\,640$ кал как свободную энергию образования сульфата свинца из элементов.

Многие исследователи определяли растворимость и произведение растворимости сульфата свинца (Lp), что дало возможность вычислить произведение активностей $La = \gamma^2 Lp$ при значении $\gamma = 0,875$ [4] и свободную энергию образования сульфата свинца из его ионов в насыщенном растворе по формуле $\Delta F = RT \ln La$.

Келли принимает, что свободная энергия образования иона $Pb^{\cdot\cdot}_{aq} = -5360$ кал [6] и аналогичная величина для иона $SO^{\prime\prime}_{4aq} = \Delta F_{298} = -176\,540$ кал [5].

Комбинируя эти данные и значение свободной энергии образования сульфата свинца из его насыщенного раствора, Келли вычислил величину свободной энергии образования сульфата свинца из элементов и получил следующие результаты для различных данных по растворимости $PbSeO_4$:

$\Delta F_{298} = -192\ 960$ кал (Плейсснер [8]),
$\Delta F_{298} = -192\ 780$ кал (Крокфорд и Браули [9]),
$\Delta F_{298} = -192\ 760$ кал (Кольтгофф и Розенблюм [10])
$\Delta F_{298} = -193\ 100$ кал (Хайбрехт и Рамелёт [11]),
$\Delta F_{298} = -192\ 810$ кал (Хайбрехт и Лангерон [12]) и
$\Delta F_{298} = -192\ 820$ кал (Пурдун и Резерфорд [13])

Позже И. В. Тананаев и И. Б. Мизецкая [3] определили произведение активностей сульфата свинца методом полярографии при 25° и нашли $La = 1{,}62 \cdot 10^{-8}$. Согласно Кармоди [14], стандартный электродный потенциал процесса $Pb \rightarrow Pb^{\cdot\cdot} E_0 = -0{,}1265$ V и, соответственно, свободная энергия $\Delta F_{298} = nEF_0 = -5{,}840$ кал.

Пользуясь данными И. В. Тананаева и И. Б. Мизецкой, а также Кармоди, мы вычислили свободную энергию образования сульфата свинца из элементов $\Delta F_{298} = -192\ 950$ кал.

Проведенные нами опыты по определению растворимости сульфата свинца полярографическим методом при 25° дали величину $Lp = 0{,}7 \cdot 10^{-8}$, как среднюю цифру ряда измерений и $La = 0{,}54 \cdot 10^{-8}$.

Соответственно свободная энергия образования сульфата свинца оказывается равной $\Delta F_{298} = -193\ 610$ кал, в полном соответствии с величиной, полученной из чисто термических данных ($-193\ 640$ кал).

Этим полностью устраняется разница в значениях свободных энергий образования сульфата свинца из элементов, вычисленных из термических данных и из данных растворимости. Оба способа приводят к тождественным результатам.

Получив столь надежные данные для $PbSO_4$, мы обратились к исследованию $PbSeO_4$.

Для селената свинца мы произвели аналогичные расчеты, пользуясь полученными нами данными растворимости в воде при 25°, которые, как выше было указано, дали величину $La = 1{,}19 \cdot 10^{-6}$.

Отсюда свободная энергия образования кристаллического селената свинца из его насыщенного раствора:

$$\Delta F = RT \ln La = -8040 \text{ кал.}$$

Дон Иост и Рэссель [2] сообщают величину свободной энергии образования иона SeO_{4aq}'' из селена и кислорода.

Комбинируя приведенные значения свободных энергий с установленной Кармоди свободной энергией образования иона $Pb^{\cdot\cdot}$, мы вычислили свободную энергию образования селената свинца из элементов:

$$Pb^{\cdot\cdot} + SeO_4'' = PbSeO_4 - 8040, \qquad (1)$$

$$Pb_{тв} = Pb^{\cdot\cdot} + 2e - 5840,$$

$$+\ Se_{тв} + 2O_{2(г)} + 2e = SeO_4'' - 105120.$$

$$Pb_{тв} + Se_{тв} + 2O_{2(г)} = PbSeO_4 - 119\,000,$$

$$PbSeO_4\ \Delta F_{298} = -119\,000 \text{ кал.} \qquad (2)$$

Энтропия селената свинца и селенат-иона

Полученный нами материал достаточен также и для проведения ряда расчетов энтропии. Ее изменение в реакции (2) может быть найдено из свободной энергии, равной по нашим определениям $-119\ 000$ кал, и теплоты образования селената, определенной Метцнером, Россини и Биховским [15], равной $-148\ 600$ кал.

Отсюда

$$\Delta S = \frac{-148600 + 119000}{298} = -99{,}35 \text{ е. u.},$$

а учитывая приводимые Келли [16] значения энтропий свинца, селена и кислорода, получаем для селената свинца:

$$PbSeO_4 \qquad S_{298} = \int_0^T C_p \, d \ln T = 24{,}7 \text{ e. u.}$$

Применяя те же данные Метцнера и наши данные для образования селената свинца по уравнению (1) и использовав энтропию водного иона свинца по Латимеру (—3,9) (приводимую Келли [16]), находим энтропию селенат-иона:

$$SeO_{4\,aq}'' \qquad S_{298} = -4{,}1 \text{ e. u.}$$

Как показал Капустинский [17], существует линейная зависимость между энтропиями водных ионов и их зарядами (для равновеликих ионов). Из работы Капустинского и Яцимирского [18] следует, что радиусы ионов MnO_4', SeO_4'' и PO_4''' почти идентичны и близки к 3,1 Å. Энтропия перманганат-иона по сводке Келли [16] равна 46,7, фосфат-иона по Стефенсону [19]—52 и энтропия селенат-иона по нашим данным равна —4,7. Прилагаемый график (см. рисунок) подтверждает упомянутую нами ранее линейную зависимость между зарядом и энтропией и позволяет путем экстраполяции дать приближенную оценку энтропии ортосиликат-иона (SiO_4''''), радиус которого также близок к 3,1 Å (S для SiO_4'''' равна —100 e. u.).

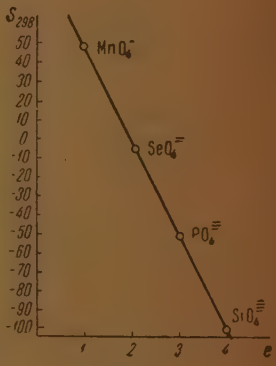


Рис. 1

Таким образом, полученные нами результаты находятся в согласии с нашими прежними работами.

Пользуясь линейной зависимостью [17] между энтропией и обратной величиной ионного радиуса, мы можем дать приближенную оценку и энтропии теллурат-иона (S для TeO_4'' = —12 e. u.).

Если рассматривать твердый селенат свинца как ионное соединение, то можно вычислить [20] как энтропию иона SeO_4'' в кристаллической решетке, так и энтропию растворения иона SeO_4'' при переходе его из кристалла в раствор:

$$S_{PbSeO_4} = 24{,}7 \text{ e. u.} \qquad S_{Pb^{\cdot\cdot}} = 13{,}0 \text{ e. u.}$$

$$S_{SeO_4''} = 24{,}7 - 13{,}0 = 11{,}7 \text{ e. u.}$$

$$SeO_4'' \quad \Delta S_D^i = S_{aq}^i - S_c^i = -4{,}1 - 11{,}7 = -15{,}8 \text{ e. u.}$$

Используя методику расчета, описанную в работе [20], можно дать и теоретическую оценку теплоты растворения $PbSeO_4$; она равна —8,43 ккал.

В заключение выражаем благодарность А. М. Красильниковой, Л. А. Ляпиной, В. Л. Гершковичу, оказавшим помощь в проведении экспериментальной части настоящего исследования.

Выводы

1. Согласно данным полярографических определений, при 25° С растворимость, произведение растворимости и произведение активности селената свинца, соответственно равны:

$$1{,}25\cdot10^{-3},\ \frac{\text{г-моль}}{\text{л}}\quad 1{,}56\cdot10^{-6}\quad \text{и}\quad 1{,}19\cdot10^{-6}\ \frac{\text{г-моль}}{\text{л}}.$$

2. Свободная энергия образования селената свинца из элементов в стандартном состоянии — 119 000 кал. Абсолютная энтропия этого соединения при 25° С 24,7 е. u. Энтропии водного иона селената и иона селената в ионной решетке соответственно равны — 4,1 и 11,7, а энтропия растворения селенат-иона — 15,8 е. u.

3. Для равновеликих ионов MnO_4' SeO_4'', PO_4''', в согласии с ранее развитыми Капустинским теоретическими представлениями, энтропии водных ионов находятся в линейной зависимости от заряда иона. Предложена экстраполяционная оценка энтропий водного иона:

$$SiO_4''''\ S = -100 \text{ е. u.}$$

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
11.VI.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. Jul. Meyer, Ber., **55**, 2082, 1922.
2. Don Yost a. Russel, System. Inorg. Chem., New York, 1944.
3. И. В. Тананаев, И. Б. Мизецкая, Журн. аналит. хим., **1**, 1, 1946.
4. Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen, **2**, 1114, 1931.
5. Kelley, Bull. 406 Bureau of Mines, 90, 1937.
6. Kelley, Bull. 394 Bureau of Mines, 55, 1936.
7. Льюис и Рендалл, Химическая термодинамика, 1936.
8. Pleissner, Arb. Kais. Gesundheitsamt, **26**, 384, 1907.
9. Crockford a. Brawley. J. Am. Chem. Soc., **56**, 2600, 1934.
10. Kolthoff a. Rosenblum. J. Am. Chem. Soc., **55**, 2656, 1933.
11. Huybrecht a. Ramelot, Landolt-Börnstein's phys.-chem. Tabellen, **2**, 368, 1923.
12. Ibid., **1**, 521.
13. Purdun a. Rutherford, J. Am. Chem. Soc., **55**, 3221, 1933.
14. Carmody. J. Am. Chem. Soc., **51**, 2905, 1929.
15. Bichowsky a. Rossini, The thermochemistry, New York, 1936.
16. Kelley, Bull. 434 Bureau of Mines, 81, 1941.
17. А. Ф. Капустинский, ДАН СССР, **XXX**, № 9, 792, 1941.
18. А. Ф. Капустинский и К. Б. Яцимирский. ЖОХ, № 12, 2191, 1949.
19. Stephenson, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1436, 1944.
20. А. Ф. Капустинский и К. Б. Яцимирский, Журн. физ. хим., **22**, 10, 1271, 1948.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ К XXIII ТОМУ ЗА 1949 г.

Абас-Заде А. К. Некоторые соображения о теплопроводности жидкостей. 736
Авакян С. В. и Лашко И. Ф. О природе эвтектических сплавов. I. 315; II, 729; III. 858
Авербух Б. Д. и Чуфаров Г. И. О кинетике восстановления и диссоциации окиси серебра. 37
Авраменко Л. И. Получение атомного кислорода в разряде в парах воды и некоторые его реакции. 790
Адамов М. Н. О характере связи и дипольном моменте молекулы LiH. 1172
Алексеев С. Н., см. Рунов А. Д.
Андреева Е. П., см. Иофа З. А.
Антонова Л. Г. см. Волчкова Л. М.
Арбузов Б. А. и Гужавина Л. М. Парахор и структура ароматических аминов. 1070
Ауров А. П., см. Шушунов В. А.
Афанасьев П. Б., Зельдович Я. Б. и Тодес О. М. О пространственном распределении осадков при кристаллизации взаимно-диффундирующих веществ. 156
Ашкинази М. С. и Кострикова Е. П. Влияние растворителя на спектры электронных переносов ионов меди. 1449.
Аэров М. Э., см. Жаворонков Н. М.

Багдасарьян Х. С. К вопросу о расчете молекул с сопряженными связями методом электронных пар. 761
Багдасарьян Х. С. О связи между строением виниловых соединений и их способностью к полимеризации. 1390
Багоцкая И. Движение жидких и твердых металлических частиц в растворах электролитов. V. 1231
Багоцкий В. С. и Яблокова И. Е. Кинетика выделения водорода на ртутном катоде из буферных растворов. 413
Барам О., см. Товбин М.
Бартенев Г. М. К вопросу о фазовых переходах 2-го рода. 1371
Бартенев Г. М. Тепловое расширение вблизи точек плавления. 1075
Батуев М. И. Частотно-модуляционная теория водородной связи. 1399
Батуев М. И. Оптическое исследование различных по химической природе гидроксильных групп и определение потенциального барьера перехода протона в системах O—H...O. 1405
Белова В. Н., см. Сыркин Я. К.
Белопольский А. П. и Шогам С. М. О кристаллизации арсенатов кальция. 1266
Блюменфельд Л. А. О числе синглетных состояний сложных молекул. 13
Богдарин Г. А., см. Нейман М. Б.
Бурштейн Р. Х. и Миллер Н. Б. Исследование состояния адсорбированного на угле кислорода по его способности образовывать перекись водорода и воду. 43
Бутков К. В. Сложное равновесие в системе Cl, Cl_2, Br, Br_2, BrCl. 232

Ваграмян А. Т., см. Ваграмян Н. Т.
Ваграмян Н. Т. и Ваграмян А. Т. Влияние поверхностно-активных веществ на скорость роста электролитического монокристалла серебра. 78
Вайнштейн Б. К. и Пинскер З. Г. Электронографическое определение структуры моногидрата хлоритого бария $BaCl_2 \cdot H_2O$. 1058
Васенко Е. Н. Термодинамические свойства растворов сильных электролитов в формамиде. III. 959
Веденеева М. А., см. Томашев Н. Д.
Вейс А. Л. и Розловский А. И. Механизм горения железа. 1319
Верещагин Л. Ф., см. Гоникберг М. Г.
Веселовский В. И. Фотоэлектрохимические процессы на железе в присутствии перекиси водорода. 1095
Волчкова Л. М., Антонова Л. Г. и Красильщиков А. И. Анодное поведение никеля в щелочных растворах. 714
Волчкова Л. М. и Красильщиков А. И. Анодное выделение кислорода на никеле в щелочных растворах. 441
Волькенштейн Ф. Ф. О некоторых особенностях адсорбции, обусловленных «тепловым беспорядком» на поверхности кристалла. 917
Воронков М. Г. Парахор и структура органических соединений. 1325

Галанина Н. Д., см. Покровский Н. Л.
Гантмахер А. Р. и Медведев С. С. Каталитическая полимеризация ненасыщенных соединений. 516
Герович М. и Каппан О. Влияние адсорбции поливалентных катионов на электрические свойства мономолекулярной пленки пальмитиновой кислоты. 445
Глауберман Е. А. Теория поверхностного натяжения металлов. 115
Глауберман А. Е. К теории поверхностной энергии гетерополярных кристаллов. 124
Глауберман А. Е. Ответ на статью А. Г. Самойловича. 1128
Голубев А. И. Интеркристаллитная коррозия алюминиевых сплавов. II. 1116
Гоникберг М. Г. О фазовых равновесиях жидкость — газ под давлением. 861
Гоникберг М. Г. и Верещагин Л. Ф. К вопросу о зависимости скорости химических реакций. 1447

Гоникберг М. Г. и **Повх Г. С.** К вопросу о влиянии давления на скорость реакций в растворах. 383
Голик А. З. и **Равикович С. Д.** Исследование коэффициента вязкости изоморфных веществ. 86
Горбунова К. М. и **Жукова А. И.** Закономерности кристаллизации тонких нитей серебра. 605
Горбунова К. М. и **Данков П. Д.** Кристаллохимический и диффузионный механизм электрокристаллизации. 616
Городецкая А. Скорость поднятия пузырьков в воде и водных растворах при больших числах Рейнольдса. 71
Грденич Д. Р. и **Китайгородский А. И.** Кристаллическая структура алкилгалогенидов ртути. 1161
Гужавина Л. М., см. Арбузов Б. А.
Гурьянова Е. Н. и **Сыркин Я. К.** Дипольные моменты и колебательные спектры сульфиновых кислот. 105

Данков П. Д. Кристаллохимический механизм образования и проявления скрытого фотографического изображения. 1025
Данков П. Д., см. Горбунова К. М.
Данков П. Д. и **Шишаков Н. А.** О кристаллохимическом механизме образования оксидной пленки на железе. 1031
Девятых Г. Г., **Памфилов А. В.** О методике вычисления термодинамической активности некоторых спиртов и жирных кислот в дифениламине. 1215
Делимарский Ю. К. и **Колотти А. А.** Потенциалы разложения расплавленных иодидов. I. 90; II. 97; III. 437
Делимарский Ю. К. и **Колотти А. А.** Электрохимический ряд напряжений металлов в расплавленном бромистом натрии и бромистом калии как растворителе. 339
Дистлер Г. И. и **Пинскер З. Г.** Электронографическое исследование пленок поливинилового алкоголя. I. 1295
Дроздова В. М., см. Комаров В. А.
Дубинин М. М. и **Заверина Е. Д.** Сорбция и структура активных углей. III. 57; IV. 469; V. 993; VI. 1129

Жаворонков Н. М., **Аэров М. Э.** и **Умник Н. Н.** Гидравлическое сопротивление и плотность упаковки зернистого слоя. 342
Жданов Г. С., см. Звонкова З. В.
Жданов Г. С., см. Шугам Е. А.
Жукова А. И., см. Горбунова К. М.
Жуховицкий А. А., см. Забежинский Я. Л.

Забежинский Я. Л., **Жуховицкий А. А.** и **Тихонов А. Н.** Поглощение газа из тока воздуха слоем зернистого материала. III. 192
Заверина Е. Д. см. Дубинин М. М.
Захавaева П. П. Зависимость константы скорости разложения аммиака в электрическом разряде от температуры. 379
Звонкова З. В. и **Жданов Г. С.** Рентгенографическое исследование роданида аммония. 1495
Зельдович Я. Б. О поверхностном натяжении границы раздела взаимно растворимых жидкостей. 931
Зельдович Я. Б., см. Афанасьев П. Б.
Зельдович Я. Б. и **Симонов Н. Н.** К теории искрового воспламенения газовых взрывчатых смесей. 1375
Зельдович Я. Б. и **Тодес О. М.** О математической формулировке теории периодического осаждения. 180
Зимаков П. В. и **Марголина Г. Ф.** О некоторых особенностях строения и образования диоксана. 689

Измайлов Н. А. Зависимость коэффициентов активности γ_0 от диэлектрической постоянной и основности среды. 647
Измайлов Н. А. Кислотность неводных растворов. 639
Израилевич Е. А., см. Шатенштейн А. И.
Илларионов В. В. Кинетика гетерогенного взаимодействия сухих SO_2 и NO_2 при высоких температурах. IV. 572
Иордан Е., см. Карпачев С.
Иофа З. А., **Шимшелевич Я. Б.** и **Андреева Е. П.** Реакция восстановления кислорода на ртутном электроде. 828

Кабанов Б. Н., см. Сивер Ю. Г.
Каган М. Я. и **Щеглова Н. А.** Кинетика и механизм реакций каталитической гидро-дегидрогенизации. III. 1203
Каган М. Я., см. Щеглова Н. А.
Каменецкая С. А., см. Пшежецкий С. Я.
Каневский Е. А. Энергия гидратации ионов. I. 723
Капустинский А. Ф. и **Селиванова Н. М.** Растворимость и свободная энергия образования селената свинца. 1508
Капцан О., см. Герович М.
Каргин В. А., см. Карпов В. Л.
Каргин В. А. и **Слонимский Г. Л.** Об определении молекулярного веса линейных полимеров по их механическим свойствам. 563
Каргин В. А., **Соголова Т. И.** Исследование процесса вязкого течения полиизобутилена. 551
Каргин В. А. и **Соголова Т. И.** К вопросу о трех физических состояниях аморфно-жидких линейных полимеров. 530
Каргин В. А. и **Соголова Т. И.** Разработка метода изучения истинного процесса течения в полимерах. 540
Карпачев С. и **Пальгуев С.** Определение чисел переноса катиона и аниона в чистой расплавленной соли. 942
Карпачев С., **Ремпель С.**, **Иордан Е.** Исследование анодного перенапряжения в расплавленных смесях криолита с окисью алюминия. 422
Карпачев С и **Родигина Э.** Исследование электрокапиллярных явлений для сплавов олова с золотом и висмута с теллуром. 953
Карпов В. Л. и **Каргин В. А.** Определение фазового состояния высокополимерных веществ. 1502
Карякин А. В. Тушение кислородом флуоресценции производных антрахинона в парообразном состоянии I. 1346 и в адсорбированном состоянии II. 1359.

Кейер Н. П. и Рогинский С. З. Кинетика десорбции активированно-адсорбированного водорода. 897
Киселев А. В. Основные структурные типы адсорбентов и их влияние на адсорбционные свойства. 452
Киселев А. В., Киселев В. Ф., Микос Н. Н., Муттик Г. Г., Рунов А. Д. и Щербакова К. Д. Автоматический калориметр с постоянным теплообменом для измерения теплот адсорбции газов и жидкостей. 577
Киселев А. В. и Смирнова И. В. Особенности сорбции воды активной окисью алюминия. 1018
Киселев В. Ф., см. Киселев А. В.
Киселев В. Ф., см. Рунов А. Д.
Китайгородский А. И. Строение аценафтена и некоторые вопросы рентгеновского анализа. 1036
Китайгородский А. И., см. Грденич Д. Р.
Кобозев Н. И. и Лебедев В. П. Строение дисперсных носителей в свете теории активных ансамблей. 1483
Кобозев Н. И. и Решетовская Н. А. Активные ансамбли платины при окислительно-восстановительных и гидрогенизационных процессах. 388
Кожеуров В. А. К термодинамике основных металлургических шлаков. 484
Кокочашвили В. Теория теплового взрыва реакции с неразветвленными цепями. Воспламенение $H_2 + Br_2$. 21
Кокочашвили В. Экспериментальное исследование воспламенения смесей водорода с бромом. 15
Колосов А. С. Поляризационные кривые Cd — Fe-электродов с активной железной составляющей. 1239
Колотти А. А., см. Делимарский Ю. К.
Комаров В. А., Дроздова В. М. и Черникова Е. А. Об определении поверхности методом адсорбции паров. 1141
Коршунов И. А., Кузнецова З. Б. и Щенникова М. К. Восстановление слабых кислот на ртутном капельном катоде. 1306
Коршунов И. А. и Сазанова Л. Н. Восстановление бензальдегида и *p*-диметиламинобензальдегида на ртутном капельном катоде. 202
Коршунов И. А. и Сазанова Л. Н. Восстановление *o*-, *m*- и *p*-нитробензальдегидов на ртутном капельном катоде. 1313
Кострикова Е. П., см. Ашкинази М. С.
Красильщиков А. И. О процессах кислородной деполяризации. 332
Красильщиков А. И., см. Волчкова Л. М.
Краснова С., см. Товбин М.
Кривцов А., см. Лошкарев М.
Крюкова А., см. Лошкарев М. А.
Крюкова Т. А. и Фрумкин А. Н. Торможение тангенциальных движений поверхности ртутной капли растворами н-бутилового спирта. 819
Кудрявцев Н. Т. Катодная поляризация в цинкатных электролитах. 849
Кузнецова З. Б., см. Коршунов И. А.
Кулькова Н. В. и Темкин М. И. Кинетика реакции конверсии окиси углерода водяным паром. 695
Куртепов М. М. Катодная поляризация магния и его сплавов со свинцом. 719
Ладыжникова Н. И., см. Шатенштейн А. И.
Лашко Н. Ф., см. Авакян С. В.
Лебедев В. П., см. Кобозев Н. И.
Левина Р. Я., см. Татевский В. М.
Липец М. Н. и Трапезников А. А. Исследование обменной адсорбции гидроокиси бария на кристаллах жирных [illegible]от. 931
Лошкарев М., Кривцов А. и Крюкова А. О новом виде химической поляризации. II. 221
Лошкарев М. А. и Крюкова А. О новом виде химической поляризации. I, 209, III. 1457.
Луцкий А. Е. Внутримолекулярная водородная связь и дипольные моменты органических соединений. 361

Майзус З. К., Маркович В. Г. и Нейман М. Б. Влияние диэтилперекиси на распад нормального бутана. 1187
Марголина Г. Ф., см. Зимаков П. В.
Маркин Б. И. Исследование электропроводности серебрянолитиевых борных стекол. 1442
Марков Б. Равновесные потенциалы магния в расплавленных системах $MgCl_2$ — KCl и $MgCl_2$—NaCl. 1464
Маркович В. Г., см. Майзус З. К.
Мартынов В. К вопросу о зависимости поверхностного натяжения от радиуса кривизны поверхности раздела. 278
Медведев С. С., см. Гантмахер А. Р.
Медведев С. С., см. Шантарович П. С.
Микос Н. Н., см. Киселев А. В.
Миллер Н. Б., см. Бурштейн Р. Х
Михайлова А. А., см. Чибисов К. В.
Молодовский В. А. и Нейман М. Б. Исследование окисления диизопропилового эфира в жидкой фазе. 30
Молодовский В. А., см. Нейман М. Б.
Муртазаев А. Механизм перенапряжения водорода на кобальте в растворах щелочей и кислот. 1247
Муттик Г. Г., см. Киселев А. В.

Натансон Г. Л. Электризация капель при распылении жидкостей как результата флуктуаций в распределении ионов. 304
Натансон Г. Л., см. Натансон С. В.
Натансон С. В. и Натансон Г. Л. Фотолиз эритрозината серебра и механизм сенсибилизированного фотохимического разложения галоидного серебра. 1106
Нейман М. Б., см. Майзус З. К.
Нейман М. Б., Молодовский В. А. и Богдарин Г. А. Торможение окисления диизопропилового эфира и амиленовой фракции ингибиторами. 281
Неймарк И. Е. и Шейнфайн Р. Ю. Влияние характера пористости силикагеля-катализатора на реакцию парофазного гидролиза хлорбензола. 595
Никитин В. Н. Исследование целлюлозы и ее производных с помощью инфракрасных спектров поглощения. 775
Никитин В. Н. Инфракрасные спектры поглощения растворов нитроцеллюлозы. 786

Ничик М. С. О приоритете А. Н. Щукарева в установлении закона кинетики растворения. 871

Павлюченко М. М. Реакции с участием твердых веществ в отсутствие каталитического действия продуктов реакции. 800
Павлюченко М. М. Основное уравнение топохимических реакций не катализируемых твердым продуктом 809
Пальгуев С., см. Карпачев С.
Памфилов А. В., см. Девятых Г. Г.
Панченков Г. М. Ответ на статью Хейна «О теории вязкости жидкостей Г. М. Панченкова» (дискуссия). 500
Петрова А., см. Цветков В.
Пинес Б. Я. О расчете простейших диаграмм равновесия бинарных сплавов. 625
Пинскер З. Г., см. Вайнштейн Б. К.
Пинскер З. Г., см. Дистлер Г. И.
Плесков В. А. К вопросу об абсолютном электродном потенциале. 104
Плесков В. и **Эршлер Б.** К вопросу о вычислении отдельных электродных потенциалов из спектроскопических и термохимических данных (дискуссия). 101
Повх Г. С., см. Гоникберг М. Т.
Покровский Н. Л. и **Галанина Н. Д.** Свойства металлических растворов. IV. 324.
Пуцейко Е. К. и **Теренин А. Н.** Фотосенсибилизация внутреннего фотоэффекта окиси цинка и других полупроводников адсорбрированными красителями. 676
Пшежецкий С. Я. и **Каменецкая С. А.** Кинетика окисления изопропанола в ацетон на серебряном катализаторе. 136

Равикович С. Д., см. Голик А. З.
Радушкевич Л. В. Сорбция и структура активных углей. VII. 1410
Ремпель С., см. Карпачев С.
Решетовская Н. А., см. Кобозев Н. И.
Рогинский С. З., см. Кейер Н. П.
Рогинский С. З., **Третьякова И. И.** и **Шехтер А. Б.** Электроно-микроскопическое исследование поверхности работающих контактов. I. 50, II. 1152
Родигина Э. см. Карпачев С.
Розловский А. И., см. Вейс А. Л.
Рунов А. Д., **Киселев А. В.**, **Киселев В. Ф.** и **Алексеев С. Н.** Теплота адсорбции из растворов при разных температурах. 1005
Рунов А. Д., см. Киселев А. В.

Сазанова Л. Н., см. Коршунов И. А.
Сальников И. Е. К теории периодического протекания гомогенных химических реакций. II. 258
Самойлович А. Г. О статье А. Е. Глаубермана «Теория поверхностного натяжения». 1127
Селиванова Н. М., см. Капустинский А. Ф.
Сивер Ю. Г. и **Кабанов Б. Н.** Предельный ток, концентрационная поляризация и коэффициенты диффузии. 428
Симонов Н. Н., см. Зельдович Я. Б.
Синельщикова М. А., см. Томашов Н. Д.
Скварченко В. Р., см. Татевский В. М.
Скориков К. Г., см. Ярым-Агаев Н. Л.
Слонимский Г. Л., см. Каргин В. А.
Смирнова И. В., см. Киселев А. В.
Соголова Т. И., см. Каргин В. А.
Стромберг А. Г. К вопросу о влиянии природы смешанного растворителя на растворимость. 962
Стромберг А. Г. О растворимости диметилглиоксима в водно-аммиачно-аммонийных смесях. 969
Ступоченко Е. В. Реакция окисления SO_2, вызываемая ударами медленных электронов. 273
Сыркин Я. К. и **Белова В. И.** Диамагнитная восприимчивость комплексных соединений платины. 664
Сыркин Я. К., см. Гурьянова Е. Н.
Сыркин Я. К., см. Шигорин Н Д.

Татевский В. М., **Трещова Е. Г.**, **Скварченко В. Р.** и **Левина Р. Я.** Исследование спектров комбинационного рассеяния алкадиенов с изолированной и сопряженной системой двойных связей. 657
Темкин М. И., см. Кулькова Н. В.
Темкин М. И. и **Шварцман Л. А.** Активность углерода в аустените. 755
Теренин А. Н., см. Пуцейко Е. К.
Титов А. А., см. Чибисов К. В.
Тихонов А. Н., см. Забежинский Я. Л.
Товбин М. и **Барам О.** Кинетика растворения монокристаллов хлорида натрия. 406
Товбин М. и **Краснова С.** Стабильность перенасыщенных растворов солей. 863
Тодес О. М., см. Афанасьев П. Б.
Тодес О. М., см. Зельдович Я. Б.
Томашев Н. Д., **Синельщикова М. А.** и **Веденеева М. А.** Исследование механизма коррозии медистых сталей. 289
Трапезников А. А., см. Липец М. Е.
Третьяков И. И., см. Рогинский С. З.
Трещова Е. Г., см. Татевский В. М.

Угай Я. А. и **Шатилло В. А.** Политерма тройной системы $ZnCl_2$—$PbCl_2$—KCl. 744
Уманский М. М., см. Шугам Е. А.
Умник Н. Н., см. Жаворонков Н. М.
Уразовский С. С. и **Четаев П. М.** О новом эффекте в температурной зависимости поверхностного натяжения. 1421

Федосьев Н. Н., см. Ярым-Агаев Н. Л.
Федякова К. Г., см. Шушунов В. А.
Фрумкин А. Н. О распределении коррозионного процесса по длине трубки. 1477
Фрумкин А. Н., см. Крюкова Т. А.

Цветков В. и **Петрова А.** Динамическое двойное лучепреломление в растворах полимеров дивинила и метилметакрилата. 368
Цицишвили Г. В. Энергия и частоты ионных структур фтористого и хлористого водородов. 1177

Черникова Е. А., см. Комаров В. А.

Черницкая Р. Е. Спектры комбинационного рассеяния галоидозамещенных жирных кислот. 251
Четаев П. М., см. Уразовский С. С.
Чибисов К. В., Титов А. А. и Михайлова А. А. Исследование механизма созревания фотографических эмульсий. 1387
Човнык Н. Г. Измерение напряжения разложения расплавленных электролитов в присутствии стеклянных диафрагм. 839
Чуфаров Г. И., см. Авербух Б. Д.

Шантарович П. С. и Медведев С. С. Полимеризация винилацетата. 1426
Шатенштейн А. И., Израйлевич Е. А. и Ладыжникова Н. И. К методике измерения вязкости сжиженных газов. 497
Шатилло В. А., см. Угай Я. А.
Шеариман Л. А., см. Темкин М. И.
Шейнфайн Р. Ю., см. Неймарк И. Е.
Шека З. А. и Шека И. А. Рефрактометрические исследования комплексных соединений бромистого алюминия с галогенидами щелочных металлов в бензоле. 1289
Шека И. А. О дипольном моменте бромистого иода. 885
Шека И. А. Дипольные моменты комплексных соединений бромистого алюминия с бромидами щелочных металлов. 1180
Шека И. А., см. Шека З. А.
Шехтер А. Б., см. Рогинский С. З.
Шигорин Д. Н. Оптическое исследование водородной связи ацетилацетона и его производных. 505
Шигорин Д. Н. и Сыркин Я. К. Колебательные спектры аминов. 241
Шимшелевич Я. Б., см. Иофа З. А.
Шишаков Н. А. О механизме плавления кремнезема и о генезисе силикатного стекла. 889
Шишаков Н. А., см. Данков П. Д.
Шогам С. М., см. Белопольский А. П.
Шорыгин П. П. Влияние междумолекулярного взаимодействия на спектры комбинационного рассеяния света. 873
Штандель А. Э. К вопросу о неравновесных состояниях при химических реакциях. 131
Штандель А. Е. Об одной из возможностей возникновения неравновесных состояний в микрогетерогенных системах. 813
Шугам Е. А., Уманский М. М., Жданов Г. С. Кристаллическое строение динитронафталинов. IV. 3
Шушунов В. А. Влияние добавок к газовой фазе на скорость реакции калия с окисью углерода. 1342
Шушунов В. А. Кинетика реакции калия с окисью углерода. 1336
Шушунов В. А. и Ауров А. П. Кинетика реакции лития с парами хлористого этила. 1197
Шушунов В. А. и Федякова К. Г. Кинетический метод физико-химического анализа. VI. 936

Щеглова Н. А. и Каган М. Я. Кинетика и механизм реакций каталитической гидро-дегидрогенизации. 2. 1083
Щеглова Н. А., см. Каган М. Я.
Щенникова М. К., см. Коршунов И. А.
Щербакова К. Д., см. Киселев А. В.

Эршлер В., см. Плесков В.

Яблокова И. Е., см. Багоцкий В. С.
Ярым-Агаев Н. Л., Федосьев Н. Н., Скориков Ю. Г. Интегральные теплоты испарения жидких смесей. I 1257.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ К XXIII ТОМУ ЗА 1949 г.

Адсорбенты, структурные типы. 452
Адсорбции теплота, газов и жидкостей, автоматический калориметр с постоянным теплообменом. 577
Адсорбции теплота из растворов при разных температурах. 1005
Адсорбция обменная гидроокиси бария на кристаллах жирных кислот. 981
Адсорбция поливалентных катионов, влияние ее на электрические свойства мономолекулярной пленки пальмитиновой кислоты. 445
Адсорбция физическая, теория. 917
Активности коэффициенты азотнокислого, бромистого и иодистого калия. 959
Активности коэффициенты γ_0, зависимость от диэлектрической постоянной и основности среды. 647
Активность термодинамических спиртов и жирных кислот в дифениламине. 1215
Алкоголя поливинилового пленки, электронографическое исследование. I. 1295
Алюминий бромистый, дипольные моменты комплексных соединений с бромидами щелочных металлов. 1180
Алюминий бромистый, рефрактометрические исследования комплексных соединений с галогенидами щелочных металлов. 1289
Алюминия окись, теплота сорбции воды. 1018
Аммиак, зависимость константы скорости разложения его в электрическом разряде от температуры. 379
Аммония роданид, рентгенографическое исследование. 1495
Анион и катион, числа переноса в чистой расплавленной соли. 942
Аценафтен, строение. 1036
Ацетилацетон и его производные, оптическое исследование водородной связи. 505

Барий хлористый, электронографическое определение структуры моногидрата $BaCl_2H_2O$. 1058
Бутан, влияние диэтил перекиси на его распад. 1187

Взрыв, теория теплового взрыва реакции с неразветвленными цепями. 21
Взрывчатые газовые смеси, теория искрового воспламенения. 1375
Виниловые соединения, связь между строением и их способностью к полимеризации. 1390
Вода и водные растворы, скорость поднятия пузырьков при больших числах Рейнольдса. 71
Водород, кинетика выделения на ртутном катоде из буферных растворов. 413
Водород фтористый и хлористый, энергия и частоты ионных структур. 1177
Водорода перенапряжение, на кобальте в растворах щелочей и кислот. 1247
Водородная связь. 1399
Водородная связь внутримолекулярная и дипольные моменты органических соединений. 361
Воспламенение смеси водорода с бромом. 15, 21
Высокополимерные вещества, фазовое состояние. 1502
Вязкости коэффициент для изоморфных веществ. 86
Вязкость жидкостей, теория. 500
Вязкость сжиженных газов, методика измерения. 497

Газ, поглощение из тока воздуха слоем зернистого материала. III. 192
Гидратация ионов, вычисление абсолютных теплот. 723
Гидроксильных групп оптическое исследование. 1405
Горение железа. 1319

Деполяризация кислородная. 332
Диметилглиоксим, растворимость в водно-аммиачно-аммонийных смесях. 969; в водно-спиртовых смесях. 962
Динитронафталин 2,6, строение кристалла. 3
Диоксан, строение и образование. 689
Дисперсные носители, строение. 1483

Ингибиторы, торможение окисления диизопропилового эфира и амиленовой фракции. 281
Иод бромистый, дипольный момент. 885
Иодиды расплавленные, потенциалы разложения. III. 437
Ионы, влияние растворителя на перенос. 1449

Кальция арсенаты, кристаллизация. 1266
Катализ, электронномикроскопическое исследование поверхности работающих контактов, I. 50
Катион и анион, числа переноса в чистой расплавленной соли. 942
Катод капельный ртутный, торможение тангенциальных движений поверхности ртутной капли растворами н-бутилового спирта. 819
Катодная поляризация в цинкатных электролитах. 849
Катод ртутный капельный, восстановление бензальдегида и *p*-диметиламинобензальдегида. 202
Катод ртутный, капельный, восстановление слабых кислот. 1306

Катод ртутный капельный, восстановление *o*-, *m*- и *p*-нитробензальдегидов. 1313
Кинетика гетерогенного взаимодействия сухих SO_2 и NO_2 при высоких температурах. IV. 572
Кинетика десорбции активированного адсорбированного водорода. 897
Кинетика диспропорционирования водорода в циклогексене. 1083
Кинетика каталитического разложения перекиси водорода на сплавах. 936
Кинетика окисления изопропанола в ацетон на серебряном катализаторе. 136
Кинетика полимеризации винилацетата 1426
Кинетика растворения монокристаллов хлорида натрия. 406
Кинетика реакции калия с окисью углерода I. 1336. II 1342
Кинетика реакции конверсии окиси углерода водяным паром. 695
Кинетика реакции лития с парами хлористого этила. 1197
Кислород, анодное выделение на никеле в щелочных растворах. 441
Кислород атомный, получение в разряде. 790
Кислорода реакция восстановления на ртутном электроде. 828
Коррозионный процесс, распределение его по длине трубки. 1477
Коррозия интеркристаллитная, алюминиевых сплавов. 1116
Коррозия медистых сталей. 289
Кремнезем, механизм плавления. 889
Кристаллизация взаимно-диффундирующих веществ, 156

Литий гидрид, дипольный момент и характер связи. 1172
Лучепреломление динамическое двойное в растворах полимеров дивинила и метилметакрилата. 368

Микрогетерогенные системы, неравновесные состояния. 813
Молекулы, расчет с сопряженными связями методом электронных пар. 761
Молекулы сложные, число синглетных состояний. 13

Никель, анодное поведение в щелочных растворах. 714
Нитроцеллюлозы растворы, инфракрасные спектры поглощения. 786

Оксидная пленка на железе. 1031
Осаждение периодическое, математическая формулировка теории. 180

Палладий массивный, изменение поверхности при контактном окислении водорода. 1152
Парахор, аминов ароматических. 1070
Парахор и структура органических соединений. 1325
Перенапряжение анодное в расплавленных смесях криолита с окисью алюминия. 422
Плавление, тепловые расчеты. 1075
Платины активные ансамбли при окислительно-восстановительных и гидрогенизационных процессах. 388
Платины комплексные соединения, диамагнитная восприимчивость. 664
Поверхности, определение их методом адсорбции паров. 1141
Поверхностная энергия гетерополярных кристаллов, теория. 124
Поверхностное натяжение границы раздела взаимно-растворимых жидкостей. 931
Поверхностное натяжение, зависимость его от радиуса кривизны поверхности раздела. 278
Поверхностное натяжение металлов, теория. 115
Поверхностное натяжение, о новом эффекте в температурной зависимости. 1421
Поверхностное натяжение, теория. 1127, 1128
Полиизобутилен, процесс вязкого течения его. 551
Полимеризация каталитическая ненасыщенных соединений. 516
Полимеры линейные аморфно-жидкие, три физических состояния их. 530
Полимеры линейные, определение молекулярного веса по механическим свойствам. 563
Полимеры, метод изучения истинного процесса течения в них. 540
Поляризация катодная магния и его сплавов со свинцом. 719
Поляризация концентрационная, предельный ток и коэффициенты диффузии. 428
Поляризация химическая, новый вид ее. I. 209; II. 221; III. 1457
Потенциалы равновесные в расплавленных солях. 1464
Потенциалы разложения расплавленных иодидов. I. 90, II. 97

Равновесие сложное, в системе Cl, Cl_2, Br, Br_2, BrCl. 232
Растворы, влияние давления на скорость реакции. 383
Растворы металлические, их свойства. IV, 324
Растворы неводные, кислотность. 639
Растворы солей перенасыщенные, стабильность. 863
Реакции химические гомогенные, теория периодического протекания. II. 258
Реакции химические, неравновесные состояния их. 131
Ртути алкилгалогениды, кристаллическая структура. 1161
Ртути капли, уравнения движения в электрическом поле. 1231

Свинца селенат, растворимость и свободная энергия образования. 1508
Серебра окись, кинетика восстановления и диссоциации. 37
Серебра, электролитический монокристалл, влияние поверхностно-активных веществ на скорость роста его. 78
Серебра эритрозинат, фотолиз. 1106
Серебро, закономерности кристаллизации тонких нитей. 605
Сернистый газ, окисление, вызываемое ударами медленных электронов. 273
Силикагель-катализатор, влияние харак-

тера пористости на реакцию парофазного гидролиза хлорбензола. 595
Система тройная $ZnCl_2$—$PbCl_2$—KCl, политерма. 744
Скорость химических реакций. 1447
Сопротивление гидравлическое и плотность упаковки зернистого слоя. 342
Сорбция и структура активных углей. V. 993, VI. 1129
Спектры колебательные амидинов. 241
Спектры комбинационного рассеяния алкадиенов, исследование. 657
Спектры комбинационного рассеяния галоидозамещенных жирных кислот. 251
Спектры комбинационного рассеяния света, влияние междумолекулярного взаимодействия. 873
Спектры поглощения инфракрасные, исследование целлюлозы и ее производных (775), и нитроцеллюлозы (786) с их помощью
Сплавы бинарные, расчет диаграмм равновесия. 625
Сплавы эвтектические, природа. I. 315; II. 723; III. 858
Сульфиновые кислоты, дипольные моменты и колебательные спектры их. 105

Твердые вещества, реакции. 800
Теплопроводность жидкостей. 736
Теплоты испарения интегральные жидких смесей. I, 1257
Топохимические реакции, не катализируемые твердым продуктом, 809

Углерода активность в аустените. 755
Угли активные, изменение характера пористости и сорбция водных паров. 57
Угли активные из смоляного кокса. 993
Угли активные, сорбция и структура. VII. 1410
Угли активные, структурные типы. 1129
Уголь активированный, адсорбция кислорода на нем. 43
Уголь активный, из фенолальдегидной смолы, сорбция и структура. 469
Фазовые переходы 2-го рода. 1371
Фазовые равновесия жидкость — газ под давлением. 861
Флуоресценция производных антрахинона, тушение кислородом в парообразном состоянии. I, 1346; в адсорбированном состоянии. II, 1359
Фотографические эмульсии, созревание. 1387
Фотографическое изображение, скрытое. 1025
Фотосенсибилизация внутреннего фотоэффекта окиси цинка и других полупроводников адсорбированными красителями. 676
Фотоэлектрохимические процессы на железе в присутствии перекиси водорода. 1095

Целлюлоза и ее производные, исследование с помощью инфракрасных спектров поглощения. 775
Циклогексан, кинетика дегидрогенизации на платиновом катализаторе. 1203

Шлаки, термодинамика. 484

Электризация капель при распылении жидкостей как результат флуктуаций в распределении ионов. 304
Электродные отдельные потенциалы, к вопросу о их вычислении. 101
Электродный абсолютный потенциал. 104
Электроды Cd — Fe, поляризационные кривые. 1239
Электрокапиллярные явления для сплавов олова с золотом и висмута с теллуром. 953
Электрокристаллизация, механизм кристаллохимический и диффузионный. 616
Электролиты расплавленные, измерение напряжения в присутствии стеклянных диафрагм. 839
Электропроводность серебряно-литиевых борных стекол. 1442
Электрохимический ряд напряжений металлов в расплавленном бромистом натрии и бромистом калии как растворителе. 339
Эфир диизопропиловый, исследование окисления в жидкой фазе. 30